AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

BEITRÄGE
ZUR
CHARAKTERISTIK DES OXALATIONS.

INAUGURAL-DISSERTATION
DIE
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
MIT
GENEHMIGUNG DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGLICHEN UNIVERSITÄT ZU BRESLAU
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
AM DONNERSTAG, DEN 9. MÄRZ 1905, MITTAGS 12½ UHR
IN DER
AULA LEOPOLDINA
ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

HANS SCHÄFER
AUS BRESLAU.

ACAD. LAND. BIBL.

OPPONENTEN:
HERR DRD. PHIL. PAUL MUELLER.
HERR DR. PHIL. JAMES FREDERICK SPENCER, MSc

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1905.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Sommer-Semester 1903 bis zum Winter-Semester 1904—1905 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau ausgeführt. Ich nehme die Gelegenheit wahr, dem Direktor des Instituts,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**

meinen Dank auszusprechen.

Ganz besonderen Dank spreche ich

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg**

aus, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit und die Hilfe bei ihrer Ausführung, wie für die vielen Zeichen von Freundlichkeit und Wohlwollen, die mir während meiner Arbeitszeit zuteil geworden sind.

MEINEN GELIEBTEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0121

Einleitung.

Die Theorie von der konstanten Valenz der Elemente hat besonders im Gebiete der organischen Chemie der Wissenschaft so bedeutende Dienste geleistet, dafs man glaubte mit grofser Zähigkeit an ihr festhalten zu müssen. Da nun aber zahlreiche anorganische Verbindungen existieren, die nur mit grofser Schwierigkeit mit dieser Theorie in Übereinstimmung zu bringen waren, suchte man sich dadurch zu helfen, dafs man sie als Molekularverbindungen auffafste, d. h. sie zu erklären suchte durch Affinitätskräfte, die nicht zwischen den einzelnen Atomen, sondern zwischen Molekülen wirken.

Diese Zweiteilung der Affinitätskräfte mufste als Willkür empfunden werden, und so finden wir z. B., dafs im Anschlufs an eine Dissertation[1] im Jahre 1882 die These verteidigt wurde: „Es gibt keine sogenannten molekularen Verbindungen."

Die Versuche jedoch, die betreffenden Verbindungen mit der Theorie der konstanten Valenz in Übereinstimmung zu bringen, führten zur Annahme komplizierterer Konstitutionen, die durch keine Tatsachen bestätigt wurden. Erst als man diese Theorie aufgab, gelangte man dazu, die „Molekularverbindungen" in ungezwungener Weise aufzufassen, und das Bestreben, ihre Konstitution zu erkennen, führte zunächst zu einer genaueren Untersuchung der Beziehungen, die zwischen den übrigen Eigenschaften der Elemente und ihrer Neigung zur Bildung von Molekularverbindungen bestehen.

Eine spezielle Valenztheorie der Hydrate und Ammoniakadditionsverbindungen hat Werner geschaffen, und Abegg[2] hat durch seinen Ausbau der Valenztheorie die gesamten Molekularverbindungen

[1] Über den β-Naphtolaldehyd und seine Derivate, die β-Naphtolcarbonsäure und das β-Naphtocumarin; Dissertation Breslau, 1882 von Georg Kauffmann.

[2] Abegg, Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. *Z. anorg. Chem.* **1904**, s. a. *Christiania Videnskab. Selsk. Schrifter* **1902**, Nr. 12.

mit den anderen einheitlich aufzufassen gelehrt, nachdem er mit Bodländer[1] für die Bildung der komplexen Salze, einer wichtigen Klasse der Molekularverbindungen, den engen Zusammenhang mit der Elektroaffinität ihrer Bestandteile aufgezeigt hatte.

Die Neigung zur Komplexbildung ist nämlich um so gröfser, je geringer die Elektroaffinität der Bestandteile ist, und die Beständigkeit eines Komplexes oder der Grad seines Zerfalles in Ionen ist daher ein Mafs für die Elektroaffinität seiner ionenbildenden Bestandteile.

Auch die Wasserlöslichkeit eines Salzes steht in engem Zusammenhang mit der Elektroaffinität seiner Ionen, soweit nicht die zwischen den Atomen wirkenden Bindungskräfte die hier zu erwartenden Gesetzmäfsigkeiten modifizieren.

Aufser dem Studium der Löslichkeit von Salzen, die als Neutralteil eines Komplexes auftreten können, und der Beständigkeit der Komplexe ist ferner noch die Bestimmung der Komplextypen von wesentlicher Bedeutung. Sie kommen in Betracht für die Frage nach der Valenz und Kontravalenz der Elemente, deren Theorie, wie oben erwähnt, von Abegg ausgebildet worden ist (vgl. Abegg, Die Valenz und das periodische System l. c.).

Während nun die Kationen in dieser Richtung schon ziemlich eingehend untersucht sind, fehlt uns eine entsprechende Kenntnis für so ziemlich alle Anionen mit Ausnahme der elementaren.

Ich habe daher auf Anregung von Herrn Prof. Abegg die im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen zur genaueren Kenntnis der Elektroaffinität des Oxalations unternommen.

I. Teil.

Qualitative Übersicht über Löslichkeits- und Komplexbildungs-Verhältnisse der Oxalate.

Mannigfache Komplexbildungen sind bei den Abkömmlingen der Oxalsäure bekannt, wie schon die Existenz zahlreicher kristallisierter Doppelsalze zeigt. Wir können nachweisen, dafs das Oxalation schwach elektroaffin ist, und mit der überwiegenden Mehrzahl der

[1] Abegg u. Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik. *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

Schwermetalle komplexe Anionen bildet. Die Neigung der Metalloxalate, sich dem Oxalation als Neutralteil eines neuen komplexen Ions anzulagern, findet Ausdruck in seiner Löslichkeit in einer Oxalatlösung.

Ich habe versucht, die hierher gehörigen Tatsachen zusammenzustellen zugleich mit eigenen qualitativen Versuchen, die auf dem nachstehenden Gedankengange beruhen: Baryumoxalat ist praktisch unlöslich. Schüttele ich es mit einer Metallsalzlösung und kann ich im Filtrat sodann merkliche Mengen $Ba^{\cdot\cdot}$ nachweisen, so folgt daraus, dafs das betreffende Metall einen Oxalatkomplex gebildet hat. Denn wenn Oxalationen für Komplexbildung verbraucht worden sind, mufs, um das Löslichkeitsprodukt der BaC_2O_4 aufrecht zu erhalten, die $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration steigen.

In demselben Sinne spricht natürlich auch, wenn die Lösung eines Oxalatdoppelsalzes mit Ba-Salzlösungen keine Fällung von BaC_2O_4 ergibt; ein Zeichen dafür, dafs in solchen Lösungen keine genügenden Mengen freier C_2O_4''-Ionen, sondern wesentlich Oxalatkomplex-Ionen vorhanden sind.

H Zunächst ist offenbar die Säure selbst gewissermafsen als komplexe Verbindung aufzufassen, da sie zuerst in $H^{\cdot}$ und das komplexe Ion HC_2O_4' dissoziiert.

Mg **Das Magnesiumoxalat.**

Es sind kristallisierte Doppelsalze bekannt von der Form $K_2Mg(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Aufserdem kristallisiert das Ammoniumdoppelsalz mit einer wechselnden Anzahl Molekülen $(NH_4)_2C_2O_4$ zusammen.

Von Kohlrausch[1] ist bestimmt worden, dafs die Löslichkeit des stabilen Salzes $MgC_2O_4 + 2H_2O$ 0.00053 g-Äquivalente im Liter beträgt. Es lassen sich aber Lösungen von 300facher Übersättigung herstellen, so dafs Kohlrausch[2] Leitfähigkeiten auch bei höheren Konzentrationen messen konnte und folgende interessante Tabelle mitteilt.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 243.

[2] Sitzungsber. d. Kgl. Preufs. Akad. d. Wissenschaften. Sitzung d. physik.-mathem. Kl. vom 28. Juli 1904.

Tabelle 1.

g-Äquivalente im Liter	Äquivalent-Leitvermögen
0.0000266	102.4
0.0000528	99.3
0.000155	89.9
0.000310	81.4
0.000528	73.8
0.000620	71.1
0.001239	59.7
0.001438	57.0
0.002146	50.6
0.00248	48.6
0.00495	38.6
0.00535	37.17
0.01338	26.60
0.03347	18.88
0.0837	13.54
0.2093	9.89

Die auffallend starke Abnahme, welche die Molarleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration zeigt, kann mit KOHLRAUSCH am besten durch eine Selbstkomplexbildung des Magnesiumoxalats erklärt werden. Die Bildung von komplexen Magnesiumoxal-Anionen läfst sich aber auch durch die merkliche Löslichkeit eines Baryum-Magnesiumoxalats nachweisen. Wenn man nämlich ein Magnesiumsalz mit Baryumoxalat schüttelt, kann man im Filtrat mit H_2SO_4 einen starken Niederschlag von $BaSO_4$ erhalten.

Be Nach DAWSON[1] existieren auch vom Beryllium Doppeloxalate, von denen man erwarten dürfte, dafs sie noch komplexer seien, als die des Magnesiums. Die Angabe, dafs sie in Lösung die $Be^{\cdot\cdot}$-Ionenreaktionen geben, braucht nicht dem zu widersprechen, da die Reaktionen der $Be^{\cdot\cdot}$ wegen der gröfseren Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte empfindlicher sind.

Auch hier können wir, wenn wir Berylliumnitratlösung mit BaC_2O_4 schütteln, im Filtrat einen deutlichen Niederschlag von $BaSO_4$ erzeugen.

Al **Das Aluminiumoxalat.**

BEILSTEIN gibt die Formeln:

$$Al_2O_3 \cdot 2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$$

[1] ABEGGS Handbuch d. anorg. Chem. II, S. 22.

und

$$Al_2O_3 \cdot 2C_2O_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 5H_2O$$

für kristallisierte Doppelsalze an.

Nach Rosenheim[1] existieren beständige Ammoniumsalze mit dem Anion $Al(C_2O_4)_3$ und solche mit $Al(C_2O_4)_2$.

Ammoniumoxalat fällt keinen Niederschlag aus Aluminiumnitrat. Versetzt man Aluminiumnitrat mit $BaCl_2$, so fällen die ersten Tropfen Oxalatlösung keinen Niederschlag von BaC_2O_4. Schüttelt man BaC_2O_4 mit Aluminiumnitrat, so kann man im Filtrat durch H_2SO_4 einen starken Niederschlag erzeugen.

Cr u. Mn Es existieren auch kristallisierte Alkalichromi- und Alkalimanganooxalate, so

$$KCr(C_2O_4)_2,\ K_3Cr(C_2O_4)_3 \text{ und } (NH_4)_2Mn(C_2O_4)_2$$

Zn **Das Zinkoxalat.**

Es existieren feste Doppelsalze vom Typus $K_2Zn(C_2O_4)_2$ mit 3 und $4H_2O$.

Quantitative Bestimmungen am Zinkoxalat verdanken wir Bodländer und Kunschert.[2] Nach diesen ist das Zink in konzentrierten Lösungen von Ammonium- und Kaliumoxalat in Form der komplexen Ionen $Zn(C_2O_4)_3''''$ vorhanden, die bei der Verdünnung zum Teil in $Zn(C_2O_4)_2''$ und freies Oxalat zerfallen. Die Beständigkeitskonstante ist:

$$\frac{[Zn(C_2O_4)_3'''']}{[Zn^{\cdot\cdot}] \cdot [C_2O_4'']^3} = 1.4 \cdot 10^8$$

Das Löslichkeitsprodukt des Zinkoxalats wird berechnet $= 4.6 \cdot 10^{-3}$, die Löslichkeit also $7 \cdot 10^{-5}$. Ein Liter H_2O löst daher 0.0107 g ZnC_2O_4.

Cd **Das Kadmiumoxalat.**

Es existieren Salze vom Typus $CdC_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4$, $CdC_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4$, und $CdC_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4$.

Die Löslichkeit des Kadmiumoxalats im Oxalatüberschufs ist nur gering, doch ist das Kadmium in der Lösung durch H_2S deutlich nachweisbar.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 176 ff.

[2] *Z. anorg. Chem.* **41**, 3, 337.

Fe **Das Eisenoxalat.**

Ferrooxalat. Das kristallinische Doppelsalz $K_2Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ist an der Luft ziemlich unbeständig. Es scheidet mit Wasser Ferrooxalat ab. Im Oxalatüberschufs ist das Ferrooxalat ziemlich leicht löslich. Dies, sowie die rotbraune, von der der Fe″-Ionen gänzlich verschiedene Farbe beweisen, dafs ein komplexes Ferrooxal-Anion entsteht.

Ferrioxalat. Es existieren leicht lösliche Doppelsalze vom Typus $K_3Fe(C_2O_4)_3$ mit verschiedenem Wassergehalt.

Das Ferrioxalat selbst ist eine grünliche, nicht kristallinische, leicht lösliche Verbindung. Die Ferrioxalsäure $H_3Fe(C_2O_4)_3$ ist existenzfähig. Ihre aus dem Komplex abdissoziierten Oxalionen sind also zu verdünnt, um mit den H′-Ionen der Komplexsäure undissoziierte Oxalsäure in merklichem Betrage zu bilden.

Es gibt ein lösliches zerfliefsliches Baryumferrioxalat. Seine Stabilität erweist, dafs der Ferrioxalkomplex so wenig Oxalionen abspaltet, dafs sie nicht einmal zur Erreichung des kleinen BaC_2O_4-Löslichkeitsprodukts genügen. Aus diesem Grunde wird auch BaC_2O_4 von Ferrisalzlösungen reichlich gelöst.

Tl **Thalliumoxalat.**

Herr J. F. Spencer[1] hat die Verschiebung der elektromotorischen Kraft eines Thallo-Thalli-Gemisches durch den Zusatz von Oxalat (ohne Oxalatüberschufs) gemessen. Aus seinen Werten berechnete ich, dafs ein Thallioxalatkomplex entsteht, dessen Beständigkeitskonstante ca. $3.3 \cdot 10^{-5}$ mal so grofs ist, als die des Thallokomplexes.

Es ist jedoch die Möglichkeit vorhanden, dafs mehrere Thallikomplexe von verschiedenem Typus in Betracht kommen.

Nach Rabe und A. Steinmetz[2] existieren nämlich in kristallinischen Formen die Säuren

$$HTl(C_2O_4)_2 \text{ und } H_4Tl_2(C_2O_4)_5$$

und Salze vom Typus

$$(NH_4)_3Tl(C_2O_4)_3.$$

Die genannten Verfasser führen die Zersetzung durch wässerige Alkalien und Ammoniak gegen die Beständigkeit der Thallioxalationen an. Angesichts des auch von Spencer bestimmten geringen Löslichkeitsproduktes des Thallihydroxyds erscheint diese Annahme

[1] Inaug.-Diss., Breslau 1905.

[2] *Z. anorg. Chem.* **37**, 88—112.

nicht berechtigt. Jedenfalls ist die starke Hydrolyse des löslichen Thallioxalats $Tl_2(C_2O_4)_3$ ein Zeichen für die Schwäche des Ions $Tl^{\cdot\cdot}$

Co **Kobaltoxalat** (Cobaltooxalat).

Es existieren Doppelsalze von der Form $K_2Co\cdot(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$. Das Kobaltoxalat $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ ist in Wasser schwer löslich.

Seine Löslichkeit im Oxalatüberschufs ist sehr gering. Wenn man BaC_2O_4 mit Kobaltnitrat schüttelt, ist im Filtrat durch H_2SO_4 nur wenig Ba nachzuweisen.

Nach Sörensen[1] ist ein Cobaltioxalat, und zwar ein beständiges Ammoniumsalz mit dem Anion $Ca(C_2O_4)_3$ bekannt.

Nickeloxalat (Nickelooxalat).

$NiC_2O_4 + 2H_2O$ ist sehr unlöslich in Wasser. Es ist das Salz $K_2Ni(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$ bekannt.

Die Löslichkeit des Nickeloxalats im Oxalatüberschufs ist nicht sehr grofs, aber deutlich; und wenn man BaC_2O_4 mit Nickelnitrat schüttelt, erhält man mit H_2SO_4 im Filtrat einen starken Niederschlag.

Sn **Zinnoxalat.**

Der weifse Niederschlag von Stannooxalat, den eine Oxalatlösung aus Stannochlorid fällt, löst sich leicht im Oxalatüberschufs auf. Durch $BaCl_2$ fällt aber BaC_2O_4 aus der Lösung.

Beilstein gibt das Doppelsalz $(NH_4)_2Sn(C_2O_4)_2 + H_2O$ an.

Aus Stannichloridlösung fällt Ammoniumoxalat keinen Niederschlag. Das Ausbleiben des Niederschlages kann sowohl auf geringe Metallionenkonzentration hinweisen (z. B. in Chloridlösungen bei Existenz stark komplexer Haloide) oder auf hohe Komplexität des entstandenen Metalloxalats.

Die Entscheidung für die zweite Möglichkeit erbringt die Baryumreaktion. Aus der entstandenen Lösung ist durch $BaCl_2$ eine Fällung nicht zu erzielen, wie auch leicht durch die Auflösung von BaC_2O_4 durch Stannichlorid gezeigt werden kann.

Von dem weifsen

Pb **Bleioxalat**

sind im Überschufs von Oxalat nur Spuren löslich. Ein Doppelsalz $K_2Pb(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird angegeben.

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 1.

Cu **Cuprioxalate** $K_2Cu(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$ sind seit den Untersuchungen von Vogel und Rammelsberg (1855) genauer bekannt. Die Löslichkeit im Oxalatüberschufs ist grofs.

Sb und Bi Salze von der Form $Na_2Sb(C_2O_4)_3$ und $KBi(C_2O_4)_2$ sind ebenfalls bekannt.

Hg **Quecksilberoxalate.**

Die Löslichkeit des weifsen Mercurooxalats im Oxalüberschufs ist nicht nachweisbar. Beilstein gibt keine kristallisierten Doppelsalze an.

Dagegen kennt er das Mercurioxalat $(NH_4)_2Hg(C_2O_4)_2 + 2H_2O$.

Aus einer Mercurichloridlösung fällt Ammoniumoxalat keinen Niederschlag. Im Filtrat des mit BaC_2O_4 geschüttelten Mercurichlorids fällt H_2SO_4 einen schwachen Niederschlag. Hieraus einen Schlufs auf nicht allzugrofse Komplexbildungstendenz des $Hg^{\cdot\cdot}$ zu machen, ist nicht ohne weiteres berechtigt. Denn da starke Mercurichloridkomplexe existieren[1], wird die Mercurioxalatkomplexbildung beeinträchtigt.

So hat denn auch Abegg[2] durch das Eintreten basischer Reaktion bei Einwirkung von HgO auf Alkalioxalat erwiesen, dafs eine sehr erhebliche Komplexbildungstendenz zwischen $Hg^{\cdot\cdot}$ und C_2O_4'' vorhanden ist. Allerdings ist zuzugeben, dafs auch im Filtrat von mit BaC_2O_4 geschütteltem Mercurinitrat, bei dem eine anderweitige Komplexbildung nicht vorhanden ist, der $BaSO_4$-Niederschlag nicht sehr stark ist.

Ag Die Löslichkeit des weifsen Silberoxalats im Oxalatüberschufs ist nicht nachweisbar, seine Wasserlöslichkeit gering.

Pt Interessant zu erwähnen ist noch, dafs eine in Wasser leicht lösliche Platosooxalsäure von der Formel $H_2Pt(C_2O_4)_2$ angegeben wird.

Pd, Nb, Zr, Th Nach Vèzes existiert auch eine Palladooxalsäure, wie ich der Einleitung einer Arbeit von Franz Russ[3] über Nioboxalsäure entnehme. Ebendaselbst finden sich Angaben über Salze mit den Anionen $Zr(C_2O_4)_4$ und $Th(C_2O_4)_4$.

Uberblicken wir die Reihe der eben besprochenen Oxalate, so finden wir bestätigt, dafs offenbar sowohl die Zahl wie die Stabilität der existierenden Komplexe grofs ist. Wir müssen danach dem

[1] S. a. Sherrill, Inaug.-Diss., Breslau 1903.

[2] Theorie d. elektrolyt. Dissoziation (Ahrens Sammlung Bd. 8) S. 78 (1903).

[3] *Z. anorg. Chem.* **31**, 42 ff.

Oxalation eine geringe Elektroaffinität zuschreiben. Dies folgt auch aus der Tatsache, dafs fast alle Schwermetalloxalate schwerlöslich in Wasser sind. Die geringe Haftintensität der Metalle der höheren Oxydationsstufen finden wir deutlich in dem Umstande ausgeprägt, dafs ihre oxalsauren Salze die Neutralteile der beständigsten Komplexe bilden.

Scheinbar nicht im Einklange damit steht der Umstand, dafs wir die gröfste Löslichkeit in Wasser beim Ferri-, Stanni-, Thalli- und Mercurioxalat beobachten. Doch ist nach Abegg und Bodländer nur die Ionenlöslichkeit als abhängig von der Elektroaffinität anzusehen. Die Ionenkonzentration müssen wir jedoch in diesen Lösungen gering, sehr grofs aber die Konzentration der undissoziierten Molekeln annehmen. Das können wir in Zusammenhang mit der grofsen Tendenz zur Oxalatkomplexbildung setzen, da offenbar in solchen Lösungen das Oxalation eine grofse aktive Masse des zu addierenden Neutralteiles vorfindet.

Beim Cupri-, Stanno- und Ferrooxalat haben wir eine ihrer Elektroaffinität entsprechende Komplexbildungstendenz, verbunden mit geringer Wasserlöslichkeit.

Das Nickeloxalat neigt merklich mehr zur Komplexbildung als das Kobaltoxalat, ihre Wasserlöslichkeit scheint sich umgekehrt zu verhalten. Beide zeigen minimale Löslichkeit in Wasser, ebenso wie das Zink-, Kadmium- und Aluminiumoxalat, bei denen wir ebenso deutliche Komplexbildung konstatieren konnten.

Auffallend ist, dafs Silber-, Mercuro- und Bleioxalat so wenig, das Magnesiumoxalat dagegen stark zur Komplexbildung neigen.

II. Teil.

Der Kupferoxalkomplex.

Die festen Alkalikupferoxalate sind seit den Untersuchungen Vogels[1] bekannt. Dieser zeigte, dafs Alkalioxalat aus Kupfersulfat zuerst hellblaues Kupferoxalat ausfällt, welches mit einem Überschufs von Alkalioxalat in ein schönes dunkelblaues Doppelsalz übergeht. Das Kaliumdoppelsalz ist das bei weitem schwerstlöslichste der Alkalikupferoxalate.

[1] Jahresber. f. d. Fortschritte d. Chemie 1855, 465.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, worauf meines Wissens noch nirgends aufmerksam gemacht worden ist, dafs man infolgedessen z. B. eine Lösung von Ammoniumkupferoxalat als Reagens auf — allerdings nur ziemlich konzentrierte — Kaliumsalzlösungen benutzen kann, aus denen sich einige Zeit nach dem Zusatz der Doppelsalzlösung Kristalle von Kaliumkupferoxalat ausscheiden.

Das Kaliumkupferoxalat zeigt in phasentheoretischer Hinsicht interessante Verhältnisse.

Zunächst ist festzustellen, dafs es in zwei verschiedenen kristallinischen Modifikationen von ungleichem Wassergehalt vorkommt.

Auch Rammelsberg[1] und andere kennen lange Nadeln, die $4H_2O$ enthalten und ihrer geringen Haltbarkeit wegen nicht kristallographisch mefsbar waren, und Prismen, aus denen Winkel von $108^0 52'$ und $72^0 30'$ gefunden wurden. Die Angaben, welche von beiden Modifikationen sich eher aus der Lösung ausscheide, schwanken an den verschiedenen Literaturstellen. Jedenfalls ist den Beobachtern eine Tatsache entgangen, die ich an einer grofsen Reihe von Versuchen bestätigen konnte.

Läfst man eine warme Lösung von Kaliumkupferoxalat erkalten, so scheiden sich zuerst hauptsächlich lange dunkelblaue Nadeln aus, neben denen sich in geringer Menge kleine Kristalle finden, für deren kristallographische Identifizierung mit den von Rammelsberg gemessenen ich Herrn Prof. Milch Dank schulde.

Läfst man die Kristalle in der Lösung stehen, so beobachtet man, dafs in einem Zeitraum von 1—2 Tagen sich sämtliche Nadeln in die andere Form umgewandelt haben. Es wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob bei verschiedenen Temperaturen die eine oder die andere Modifikation allein auskristallisiere und beständig sei. Hierbei ergab sich, dafs in allen Fällen zunächst beide Formen auftraten und die langen Nadeln nach einiger Zeit verschwanden.

Es liegt also offenbar ein Fall von Monotropie vor, indem die Nadeln bei allen erreichbaren Temperaturen labil sind.

Die Analyse der Kristalle wurde folgendermafsen ausgeführt: Der Kupfergehalt wurde jodometrisch bestimmt. Der Oxalatgehalt wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Ammoniumsulfat wurde das Salz in Kalium-

[1] Jahresber. f. d. Fortschritte d. Chemie 1855, 464.

kupfersulfat übergeführt und daraus der Kaliumgehalt berechnet. Die Analysenresultate zeigten sehr gute Übereinstimmung.

Es zeigte sich, dafs übereinstimmend mit den bisherigen Angaben, die zuerst auskristallisierenden, unbeständigen langen Nadeln der Formel $K_2Cu(C_2O_4)_2 + 4H_2O$, die Kristalle der beständigen Form der Formel $K_2Cu(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ entsprechen.

Nach Analogie mit anderen Salzhydraten ist also wahrscheinlich anzunehmen, dafs die wasserreichere labile Form bei tieferen Temperaturen ihrem Stabilitätsgebiet näher kommen.

Aufserdem befinden sich die Alkalikupferoxalate im Zustande des Umwandlungsintervalles. Beim Zusammenbringen mit Wasser scheiden sie Kupferoxalat ab. Ihre Lösungen enthalten, auch wenn Kupferoxalat als Bodenkörper vorhanden ist, stets mehr Oxalat, als der Formel des Komplexes entspricht.

Der Begriff des Umwandlungsintervalles ist von Meyerhoffer eingeführt worden. Ich schliefse mich in der folgenden Besprechung desselben im wesentlichen an die knappe Darstellung an, die ihm Auerbach[1] in seiner Arbeit über Kalium-Magnesiumkarbonat gegeben hat.

Ein beliebiges Doppelsalz *d* bilde sich aus zwei Komponenten *a* und *b*, deren Konzentrationen ich mir als Abszissen, bezw. Ordinaten in nebenstehender Fig. 1 eingezeichnet denke. Lösungen, welche nur den reinen Bestandteil *a* enthalten, werden durch die Punkte der Abszisse zwischen *O* und *A* dargestellt, wo *A* die Sättigungskonzentration von *a* in Wasser bedeutet. Ebenso stellen die Punkte *O* bis *B* der Ordinate wässerige Lösungen von reinem *b* dar, das bei *B* seine Sättigungskonzentration erreicht hat. Die Winkelhalbierende *O H* entspricht dann solchen Lösungen, welche *a* und *b* in äquivalenten Mengen enthalten. Die Löslichkeit der

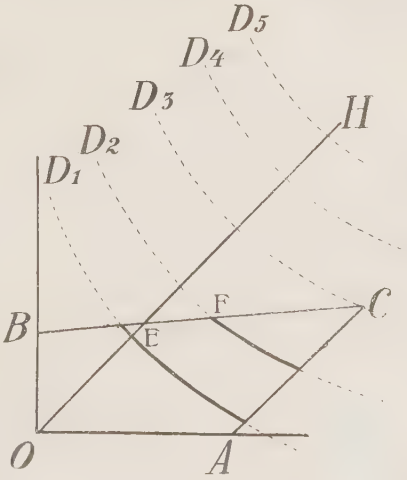

Fig. 1.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), Heft 10, S. 161.

beiden Salze beeinflussen einander natürlich, und wir können uns zwei Grenzkurven zeichnen: AC für gesättigte Lösungen mit a, BC für solche mit b als Bodenkörper. Der Punkt E entspricht nach dem Vorhergesagten dem Sättigungspunkt für reines Doppelsalz in Wasser und die Kurve D_1 der Sättigungskurve desselben, wobei die Löslichkeit des Doppelsalzes, welche durch den links von E liegenden Teil der Kurve dargestellt wird, offenbar durch einen Überschufs von b, die durch den rechten Teil bezeichnete durch einen Überschufs von a beeinflufst wird. Bei anderen Temperaturen wird D_1 andere Lagen, wie D_2, D_3, D_4, D_5 annehmen. Die gleichzeitige Veränderung von AC und BC soll der Einfachheit halber vernachlässigt werden. Wir sehen sofort, dafs bei der der Kurve D_2 entsprechenden Temperatur reines Wasser — entsprechend der Beobachtung am Kaliumkupferoxalat — aus dem Doppelsalz den einen Bestandteil b (Kupferoxalat) abscheiden mufs, weil der Schnittpunkt von OH und D_2 im Übersättigungsgebiete von b liegt, und zwar so lange, bis die Lösung der durch den Punkt F dargestellten Gleichgewichtskonzentration entspricht.

Bei D_4 und D_5 ist offenbar d überhaupt nicht mehr beständig, während bei Punkt C d mit a und b in einer Lösung von bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht ist und jede Temperaturveränderung entweder d oder a zum Verschwinden bringt.

Die Sättigungskurven, die durch C und durch den Schnittpunkt von OH mit BC gehen, entsprechen den Temperaturgrenzen des Umwandlungsintervalls, das um so gröfser ist, je weiter C von OH entfernt ist, d. h. je mehr die Löslichkeiten der beiden Komponenten voneinander abweichen.

Um einen Aufschlufs über den Bereich des Umwandlungsintervalles beim Kaliumkupferoxalat zu erhalten, wurden zunächst reine Präparate dargestellt.

Reines Kupferoxalat wurde entsprechend den Angaben von Seubert und Rauter[1] gewonnen. Eine $CuSO_4$-Lösung wurde mit Ammoniumoxalat gefällt. Der feine Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst und durch Eingiefsen in verdünnte Essigsäure grobkörnig ausgefällt, gewaschen und bei 80—90° getrocknet und sorgfältig analysiert.

Reines Kaliumkupferoxalat erhielt man am besten, indem man Ammoniumkupferoxalat zu einer Kaliumsalzlösung setzte und

[1] *Ber.* **25**, 2823.

langsam auskristallisieren liefs. Die Kristalle wurden in dünnen Schichten abgesaugt und lufttrocken gemacht.

Es wurden Lösungen, welche Doppelsalz und Kaliumoxalat und solche, welche Doppelsalz und Kupferoxalat als Bodenkörper enthielten, bei 25° und bei 50° geschüttelt. Es zeigte sich, dafs erst nach sehr langem (ca. vierwöchentlichem) Schütteln eine Übereinstimmung der Analysen zu erzielen war.

Die Resultate sind in folgender Tabelle vereinigt, in welcher D Doppelsalz, K Kaliumoxalat, C Kupferoxalat bedeutet:

Tabelle 2.

Bodenkörper	Temperatur 25°		Temperatur 50°	
	D, K	D, C	D, K	D, C
molare Konzentration an Cu	$9.07 \cdot 10^{-4}$	$7.18 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5.57 \cdot 10^{-2}$
überschüssiges $K_2C_2O_4$ (Konz. an freiem Oxalat)	1.256	$1.143 \cdot 10^{-1}$	2.59	$2.76 \cdot 10^{-1}$

Anmerkung. Die Konstante für den Zerfall des Kupferoxalatkomplexes in Neutralteil und Einzelion läfst sich übrigens aus den Zahlen der ersten Vertikalkolumne dieser Tabelle berechnen, da wir weiter unten beweisen, dafs die Formel des Komplexions $Cu(C_2O_4)_2$ ist.

Die theoretische Diskussion der Bestimmung dieser Konstanten ist beim Ferrooxalat näher ausgeführt. Da ich die Wasserlöslichkeit des CuC_2O_4 bei 25° gleich $1.56 \cdot 10^{-4}$ Mol analytisch bestimmen konnte, ergibt sich

$$\frac{[Cu(C_2O_4)_2'']}{[CuC_2O_4][C_2O_4'']} = 1.08 \cdot 10^{-4}.$$

Wenn wir uns die Werte von Tabelle 2 in ein Kurvenbild eingetragen denken, so bilden BC sowie AC (Fig. 1) mit der Abszisse und somit auch miteinander sehr spitze Winkel, ihr Schnittpunkt ist sehr weit hinausgeschoben. Das Umwandlungsintervall erstreckt sich also über ein sehr grofses Temperaturgebiet.

Um die Natur des Komplexes zu ermitteln, wurde zunächst ein qualitativer Überführungsversuch gemacht. Ammoniumkupferoxalatlösung wurde in einem U-Rohr mit Ammoniumoxalatlösung überschichtet und dann elektrolysiert. Es zeigte sich, dafs die blaue Schicht vollständig nach der Anode wanderte.

Sodann sind folgende Reaktionen bemerkenswert:

1. Kupferhydroxyd gibt in Ammoniumoxalat eine basische Lösung. Da dem Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen $Cu(OH)_2$,

$[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [OH']^2 = L$, genügt sein mufs, deutet die Vermehrung der OH'-Konzentration darauf hin, dafs Cu··-Ionen für Komplexbildung in Anspruch genommen worden sind.

2. Auch die Tatsache, dafs das Ferriion infolge seiner geringen Elektroaffinität mehr zur Komplexbildung neigt als das Cupriion, läfst sich im Reagenzglas zeigen. Bringt man nämlich Ferrioxalatlösung und Kaliumkupferoxalatlösung zusammen, so scheidet sich Cuprioxalat aus, indem offenbar Kaliumferrioxalat entsteht.

3. Jodkalium gibt mit Ammoniumkupferoxalat einen Niederschlag von Kaliumkupferoxalat ohne Jodreduktion, was sich durch die infolge der Komplexbildung ungeheuer kleine Cupri-Ionenkonzentration erklärt.

Weiter läfst sich zeigen, dafs wenn man Ammoniumoxalat mit Cuprioxalat sättigt, der Gefrierpunkt der Lösung unverändert bleibt, während die spezifische Leitfähigkeit etwas sinkt. Es wurde folgendes Beispiel genau gemessen:

Tabelle 3.

	Gefrierpunktserniedrigung gegen reines Wasser	Spezifische Leitfähigkeit bei 25°
$(NH_4)_2C_2H_4$ 0.0547 molar	0.291°	0.01181
dasselbe + CuC_2O_4	0.291°	0.01137

Die Tatsache, dafs der Gefrierpunkt einer Ammoniumoxalatlösung unverändert bleibt, wenn man Kupferoxalat darin auflöst, die Molekelzahl also unverändert bleibt, ist nur durch die Annahme zu erklären, dafs jedes C_2O_4''-Ion mindestens ein CuC_2O_4 als Neutralteil addiert und das entstandene Komplexsalz ebenso wie das $(NH_4)_2C_2O_4$ dissoziiert ist.

Um über die Komplexformel Gewifsheit zu erlangen, wurde eine Methode der Messung von Konzentrationsketten angewandt, welche Bodländer[1] angegeben hat. Dieselbe ist schon mehrfach, so von Sherrill, Eberlein und Kunschert, Fulda, angewandt worden, so dafs es genügt, ihre wesentlichen Punkte kurz zu wiederholen.

Die Formel unseres Komplexes sei

$$Cu_m(C_2O_4)_n.$$

[1] Festschrift für Dedekind, Braunschweig 1901; s. a. *Z. anorg. Chem.* **39**, 597 (1902).

Dann gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

$$k\,[Cu_m(C_2O_4)_n] = [Cu^{\cdot\cdot}]^m \cdot [C_2O_4^{\prime\prime}]^n$$

oder in einer zweiten Lösung:

$$k\,[Cu_m(C_2O_4)_n]_1 = [Cu^{\cdot\cdot}]_1^m \cdot [C_2O_4^{\prime\prime}]_1^n.$$

Wenn ich nun die Konzentration des Komplexes in beiden Lösungen gleich grofs mache, die $C_2O_4^{\prime\prime}$-Konzentration aber verschieden, so ist

$$\left(\frac{[C_2O_4^{\prime\prime}]_1}{[C_2O_4^{\prime\prime}]}\right)^n = \left(\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}]_1}\right)^m.$$

Die elektromotorische Kraft einer Kette Kupfer—Lösung$_1$—Lösung$_2$—Kupfer berechnet sich also nach der Nernstschen Formel

$$E = 0.0295 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}]_1} = \frac{0.0295\,n}{m} \log \frac{[C_2O_4^{\prime\prime}]_1}{[C_2O_4^{\prime\prime}]}.$$

Stelle ich aber 2 Lösungen her, deren $C_2O_4^{\prime\prime}$-Konzentration gleich ist, während die Komplexkonzentration in beiden verschieden ist, so gilt

$$[Cu_m(C_2O_4)_n]_1 : [Cu_m(C_2O_4)_n] = \left(\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]_1}{[Cu^{\cdot\cdot}]}\right)^m.$$

Die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette aus diesen beiden Lösungen ist:

$$E_1 = 0.0295 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]_1}{[Cu^{\cdot\cdot}]} = 0.0295 \log \frac{[Cu_m(C_2O_4)_n]_1}{[Cu_m(C_2O_4)_n]}.$$

Man sieht sogleich ein, dafs ich m aus E_1, $\frac{n}{m}$ aus E, somit also auch n berechnen kann, dafs mir also die elektromotorische Kraft solcher Ketten unmittelbar Aufschlufs über die Formel des Komplexes in der Lösung geben.

Die Potentiale der Konzentrationsketten wurden nach der Kompensationsmethode bestimmt. Als Nullinstrument wurde ein Kapillarelektrometer, nur ausnahmsweise ein feines Galvanometer, als Normalelement ein Westonelement benutzt. Ein Akkumulator von grofser Kapazität lieferte den Hilfsstrom. Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt.

Diese Angaben gelten auch für alle übrigen in dieser Arbeit mitgeteilten Potentialmessungen.

Es wurde zunächst versucht, die Potentiale der Lösungen gegen die $^1/_{10}$ n. Elektrode zu messen. Als Elektroden wurden Stäbchen aus mittelstarkem Kupferdraht verwendet, die vorsichtig mit einer ziemlich dicken Schicht galvanisch niedergeschlagenen Kupfers über-

zogen waren. Messungen mit solchen Elektroden ergaben durchaus inkonstante Werte.

Nun hat Labendzinski[1] ähnliche Schwierigkeiten bei Messungen von Cu-Elektroden in Kupferacetatlösungen durch Elektroden zu beseitigen vermocht, auf denen ein galvanisch niedergeschlagener Cu Überzug amalgamiert, gut abgerieben und wieder verkupfert worden war.

Auch solche Elektroden führten bei meinen Bestimmungen nicht zu der gewünschten Konstanz. Bei der Messung von Kupferhydroxyd in Ammoniak hat Bonsdorff[2] die gleiche Erfahrung gemacht. Er macht die, sicherlich auch für meinen Fall zutreffende, Annahme, dafs der Cuprikomplex mit dem Kupfermetall nicht im Gleichgewicht stehe, sondern von diesem reduziert werde.

Ich suchte mir daher durch die Anwendung von Elektroden dritter Art zu helfen und mafs Ketten Quecksilber—Quecksilbersulfid—Kupfersulfid—Lösung—$^1/_{10}$ n. Elektrode.

Hierbei zeigt sich nun zunächst, dafs die elektromotorischen Kräfte für verschiedene Präparate des Sulfidgemisches erheblich verschiedene Werte zeigten.

Schliefslich erhielt man aber doch leidlich konstante und reproduzierbare Werte, wenn man Elektroden, die das gleiche Niederschlagspräparat enthielten, direkt gegeneinander mafs. Man hat dann auch den Vorteil, keine störende Flüssigkeitskette zu haben, wie sie zwischen $^1/_{10}$ n. KCl und der Lösung im Elektrodengefäfs besteht, da $NH_4^{\cdot}$ und $^1/_2 C_2O_4''$ nahe gleich beweglich sind. Folgende Anordnung erwies sich als empfehlenswert:

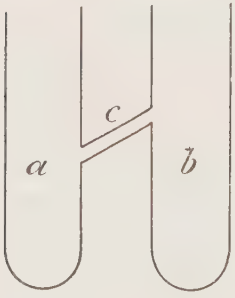

Fig. 2.

Zwei Gefäfse *a* und *b* sind, wie es nebengezeichneter Schnitt zeigt, durch ein enges, schräges Röhrchen *c* verbunden, das mit Watte gefüllt ist. Von zwei gegeneinander zu messenden Lösungen wird die konzentriertere in das am unteren Ende des Verbindungsrohres liegende Gefäfs *a*, die verdünntere in *b* gefüllt und sodann Elektrodengefäfse der üblichen Form[3] mit den Elektroden dritter Art in den entsprechenden Lösungen in *a* und *b* eingehängt.

[1] Dissertation Breslau 1904, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), Heft 5, S. 77.

[2] Beiträge zur Kenntnis von komplexen Ammoniakhydroxyden. Akad. Abhandl. Helsingfors, 1904.

[3] Ostwald-Luther, Physico-chem. Messungen, S. 377.

Die folgende Tabelle gibt eine Reihe der auf diese Weise gemessenen elektromotorischen Kräfte an:

Tabelle 4.

Molare Konzentration von $(NH_4)_2C_2O_4$	Molare Konzentration von CuC_2O_4		Molare Konzentration von $(NH_4)_2C_2O_4$	Molare Konzentration von CuC_2O_4	EMK in Volt	Daraus berechnet
0.1	0.004	gemessen gegen	0.1	0.02	0.0213	$m = 0.95$
0.1	0.002	„ „	0.1	0.02	0.0370	$m = 0.8$
0.1	0.001	„ „	0.1	0.02	0.0410	$m = 0.92$
0.1	0.01	„ „	0.05	0.01	0.0200	$n/m = 2.0$
0.1	0.005	„ „	0.025	0.005	0.0411	$n/m = 2.0$
0.1	0.004	„ „	0.02	0.004	0.0520	$n/m = 2.5$

In Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen ist die Formel $Cu(C_2O_4)_2$ für den Komplex in Lösung mit ausreichender Sicherheit durch die mitgeteilten Messungen dargetan.

Zu bemerken ist noch, dafs die gemessenen Lösungen durch Auflösen von reinem, nach Seubert und Rauter (s. o.) gewonnenem CuC_2O_4 in $(NH_4)_2C_2O_4$ Lösungen dargestellt wurden.

III. Teil.

Das Silberoxalat: Seine Löslichkeit. Das Silberchromatgleichgewicht. Die Dissoziation der Oxalsäure und ihrer Salze.

a) Löslichkeit des Silberoxalats.

Wie oben erwähnt, bildet das Silberoxalat keine Komplex-Ionen; es ist daher als schwerlöslicher Depolarisator zur Herstellung von Elektroden 2. Art (Nernst), die für Oxalat-Ionen umkehrbar sind, vorzüglich brauchbar.

Um zunächst das Löslichkeitsprodukt des Silberoxalats zu ermitteln, wurden die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche die mit Silberoxalat depolarisierte Silberelektrode in Lösungen von verschiedener C_2O_4''-Ionenkonzentration gegen eine Silberelektrode in einer Lösung von bekannter $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration zeigte.

Es wurden verdünnte $K_2C_2O_4$-Lösungen gegen die $^1/_{10}$ normal Kalomelelektrode gemessen. Als Silberelektroden dienten Platin-

spitzen, auf die der Silberüberzug aus einer cyankalischen Silberlösung mit geringer Stromdichte elektrolytisch niedergeschlagen war. Das Silberoxalat wurde kurz vor Zusammensetzung der Elektrode frisch gefällt, häufig dekantiert und sodann auf dem Filter mehrmals mit der entsprechenden Kaliumoxalatlösung vorgewaschen. Die Konstanz und Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte war zufriedenstellend. Zum Vergleich diente eine $^1/_{10}$ n. Silbernitratlösung. In dieser lieferten allerdings die wie oben angegeben hergestellten Silberelektroden keine einwandsfreien Resultate, da offenbar geringe Einschlüsse von Cyankalium sehr störend wirkten.

Dagegen wurde mit einem reinen Silberstab ebenso wie mit Platinspitzen, die in einer ganz verdünnten Silbernitratlösung sehr vorsichtig versilbert waren, gute Konstanz und Reproduzierbarkeit erzielt.

Der Dissoziationsgrad des $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ wurde aus dem Verhältnis $\frac{A}{A_o}$ berechnet. Der Berechnung wurden Leitfähigkeitsmessungen von Nernst zugrunde gelegt (siehe Kohlrausch u. Holborn „Das Leitvermögen der Elektrolyte“).

Der Dissoziationsgrad von $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ bei 25° berechnet sich

$$\alpha = 0.83.$$

Die elektromotorische Kraft betrug 0.398 Volt. Bei dieser, wie bei allen weiter mitzuteilenden Messungen mit Silberelektroden gegen die $^1/_{10}$ n. Kalomelelektrode ging der Strom im Element von der Quecksilber- zur Silberelektrode.

Folgende Tabelle enthält das Resultat der Messungen:

Tabelle 5.

$Ag \mid Ag_2C_2O_4$-Elektrode in $K_2C_2O_4$ von mol. Normalität	EMK. gegen die $^1/_{10}$ n. Elektrode in Volt	EMK. gegen $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$.Ag in Volt	$Ag^{\cdot}$-Ionen Konzentration	Daraus berechnet $[Ag^{\cdot}]^2 \cdot [C_2O_4^{''}]$
1.000	0.1430	0.255	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$
0.100	0.1702	0.228	$9.71 \cdot 10^{-6}$	$0.95 \cdot 10^{-11}$
0.010	0.2000	0.198	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$
0.001	0.2304	0.168	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-11}$
			Mittel	$1.03 \cdot 10^{-11}$

d. h. gelöst g-Äquivalente Ag im Liter $2.74 \cdot 10^{-4}$

b) Das Silberchromatgleichgewicht.

Diese Löslichkeit liegt der des bisher sehr unsicher bestimmten Silberchromats so nahe, dafs man die beiden Gröfsen mittels eines chemischen Gleichgewichts gut gegenüber festlegen kann. Kohlrausch und Rose[1] haben nämlich aus Leitfähigkeitsmessungen die Ionenlöslichkeit bei $18^0 = 1.7 \cdot 10^{-1}$ g-Atome im Liter berechnet. Abegg und Cox[2] berechnen für 25^0 aus Potentialmessungen nach der Nernstschen Formel ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$.

Zunächst wurde festgestellt, dafs sich das weifse Silberoxalat in einer Chromatlösung (K_2CrO_4) durch Vergröfserung der Chromatkonzentration nach und nach ganz in das braune Silberchromat umwandeln läfst, während in verdünnten Lösungen von Chromat-Silberoxalat beständig bleibt, wie leicht an der Farbe des Bodenkörpers erkannt werden kann. Es lassen sich also CrO_4''-Konzentrationen herstellen, in denen beide Bodenkörper nebeneinander beständig sind.

Wenn in einem solchen Gemisch von Oxalat- und Chromatlösung $Ag_2C_2O_4$ und Ag_2CrO_4 gleichzeitig als Bodenkörper vorhanden sind, so mufs die Silberionenkonzentration in der Lösung den Löslichkeitsprodukten L_o von Ag-Oxalat und L_c von Ag-Chromat gleichzeitig entsprechen. Es ist also

$$[Ag^{\cdot}]^2 = \frac{L_c}{[CrO_4'']} = \frac{L_o}{[C_2O_4'']}$$

oder das Verhältnis der CrO_4''- und C_2O_4''-Ionen

$$\frac{[CrO_4'']}{[C_2O_4'']} = \frac{L_c}{L_o}.$$

Die Versuche wurden so angestellt, dafs Kaliumoxalatlösungen von bekannter Konzentration mit so viel Silberchromat bei 25^0 geschüttelt wurden, dafs nur ein Teil des Silberchromats in Silberoxalat umgewandelt wurde. Da wir annehmen dürfen, dafs in verdünnten Lösungen zwischen dem Dissoziationsgrade des K_2CrO_4 und des $K_2C_2O_4$ keine wesentlichen Unterschiede bestehen, so kann man das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen von Oxalat und Chromat mit ausreichender Genauigkeit für das Ionenverhältnis einsetzen. Die Konzentration der durch Schütteln von $K_2C_2O_4$-Lösung mit Ag_2CrO_4 in die Lösung getretenen CrO_4''-Ionen wurde durch die

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 241.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 1.

Jodmenge ermittelt, die aus Jodkalium unter Zusatz von Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde. In essigsaurer Lösung wird das Jod quantitativ freigemacht, während noch keine Oxydation des Oxalats durch das Chromat, wie beim Zusatz einer stärkeren Säure, zu befürchten ist. Die Oxalatkonzentration wurde als Differenz aus der Chromatkonzentration und der Anfangskonzentration des Oxalats berechnet, nachdem eine direkte Bestimmung des Oxalats ohne Erfolg auf folgendem Wege versucht worden war: Die Lösung wurde mit einem Überschufs von H_2SO_4 so lange warm stehen gelassen, bis keine Spur von CO_2-Entwickelung mehr stattfand, dann der Oxalatrest durch $KMnO_4$ titriert und das Gesamtoxalat aus dem Chromat- und Permanganattiter berechnet.

Es zeigte sich aber, dafs man einer reinen Chromilösung $KMnO_4$-Lösung zusetzen kann, ohne immer den Farbenumschlag bei dem ersten Tropfen wahrzunehmen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Oxalatkonzentration molar	Chromatkonzentration molar	Verhältnis $\frac{C_2O_4}{CrO_4}$	Es lösen sich g-Äquivalent Ag im Liter	
0.9064	0.2581	3.5	$1.74 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°)	Aus dem Löslichkeitsprodukt $2.64 \cdot 10^{-12}$
0.2340	0.0602	3.7	$1.7 \cdot 10^{-4}$ (bei 18°)	Nach Kohlrausch u. Rose, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 241
0.2246	0.0514	4.4	ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°)	Abegg u. Cox, ebenda, **46**, 1903
0.2038	0.0462	4.4		
0.1076	0.0315	3.4		
	Mittel	3.9		
Löslichkeitsprodukt von Ag_2CrO_4 daher			$2.64 \cdot 10^{-12}$	

Die Tabelle 7 ist der oben erwähnten Arbeit von Abegg und Cox „Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze“ entnommen. Ich habe darin die von mir berechneten Werte für Ag_2CrO_4 und $Ag_2C_2O_4$ eingereiht.

Von den in Tabelle 8 zusammengestellten Löslichkeiten schwerlöslicher Oxalate habe ich die beiden ersten analytisch bestimmt

Tabelle 7.

Löslichkeit des Silberoxalats im Vergleich mit anderen schwerlöslichen Silbersalzen (vgl. Abegg u. Cox, *Zeitschr. phys. Chem.* **XLVI**).

Silbersalz	Temperatur	Löslichkeit g-Atome Ag im Liter	Beobachter	
Borat	25°	ca. $6 \cdot 10^{-2}$	Abegg u. Cox	
Acetat	18.6	$5.9 \cdot 10^{-2}$	Arrhenius	Gesamtlöslichkeit
Sulfat	25	$2.57 \cdot 10^{-2}$	Drucker	Gesamtlöslichkeit
Bromat	24.5	$8.1 \cdot 10^{-3}$	Arrhenius	Gesamtlöslichkeit
Oxalat . . .	25	$2.74 \cdot 10^{-4}$	Schäfer	Ionenlöslichkeit
Jodat	25	$1.8 \cdot 10^{-4}$	Noyes u. Kohr	Ionenlöslichkeit
Chromat . .	25	$1.74 \cdot 10^{-4}$	Schäfer	Ionenlöslichkeit
Chromat . .	25	ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$	Abegg u. Cox	Ionenlöslichkeit
Chromat . .	18	$1.7 \cdot 10^{-4}$	Kohlrausch u. Rose	Ionenlöslichkeit
Carbonat . . .	25	ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$	Abegg u. Cox	Ionenlöslichkeit
Chlorid . . .	25	$1.6 \cdot 10^{-5}$	Kohlrausch u. Rose	Ionenlöslichkeit
Chlorid . . .	25	$1.64 \cdot 10^{-5}$	Holleman	Ionenlöslichkeit
Chlorid . . .	25	$1.25 \cdot 10^{-5}$	Goodwin	Ionenlöslichkeit
Chlorid . . .	25	$1.41 \cdot 10^{-5}$	Thiel	Ionenlöslichkeit
Rhodanid . .	25	$1.25 \cdot 10^{-6}$	Abegg u. Cox	Ionenlöslichkeit
Bromid	25	ca. $7 \cdot 10^{-7}$	verschiedene Beobachter	Ionenlöslichkeit
Jodid	25	$1.05 \cdot 10^{-8}$	Thiel	Ionenlöslichkeit
Jodid	25	$0.97 \cdot 10^{-8}$	Goodwin	Ionenlöslichkeit

Tabelle 8.

Vergleichende Tabelle von Löslichkeiten schwerlöslicher Oxalate.

Oxalat	Temperatur	Löslichkeit Mol C_2O_4 im Liter	Beobachter	
Ferro	25°	$5.38 \cdot 10^{-4}$	Schäfer	Gesamtlöslichkeit
Cupri	25	$1.56 \cdot 10^{-4}$	Schäfer	Gesamtlöslichkeit
Silber	25	$1.50 \cdot 10^{-4}$	Schäfer	Gesamtlöslichkeit
Zink	25	$7 \cdot 10^{-5}$	Bodländer u. Kunschert	Ionenlöslichkeit
Zink	25	$7.7 \cdot 10^{-5}$	Kohlrausch	Ionenlöslichkeit

c) Die Dissoziation der Oxalsäure und ihrer löslichen Salze.

Weiterhin habe ich versucht, die mit Silberoxalat depolarisierte Silberelektrode dazu zu benutzen, um durch Vergleichung der Potentiale, die sie in Lösungen von bekannter und in solchen unbekannter C_2O_4''-Ionenkonzentration zeigt, die C_2O_4''-Konzentration in letzteren nach der Nernstschen Formel zu berechnen, und zwar suchte ich

auf diesem Wege zu Aufschlüssen über die Dissoziationsvorgänge in der Oxalsäure und den sauren Salzen der Oxalsäure zu gelangen. In der Oxalsäure sind zwei Dissoziationsvorgänge vorhanden: 1. $H_2C_2O_4 = H\cdot + HC_2O_4'$ und 2. $HC_2O_4' = H\cdot + C_2O_4''$.

Es bestehen also nach dem Massenwirkungsgesetz die Konstanten

$$k_1 = \frac{[H\cdot][HC_2O_4']}{[H_2C_2O_4]}$$

und

$$k_2 = \frac{[H\cdot][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']}$$

und die 3. Konstante, die das Produkt der beiden ersten darstellt:

$$k_3 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[H\cdot]^2 \cdot [C_2O_4'']}{[H_2C_2O_4]}$$

Den Wert für die Konstante k_1 hat Ostwald[1] aus Leitfähigkeitsmessungen $= 1 \cdot 10^{-1}$ geschätzt.

Ich habe zunächst versucht, den Wert für k_2 durch Feststellung der C_2O_4''-Konzentration in verdünnten Lösungen saurer Oxalate zu ermitteln, da die oben mitgeteilten Messungen mit neutralem $K_2C_2O_4$ an der Oxalatelektrode durch die Konstanz des $Ag_2C_2O_4$-Löslichkeitsprodukts zeigen, dafs diese Elektrode in der Tat ein brauchbares Mafs zur Feststellung der C_2O_4''-Konzentration darstellt. Noyes[2] hat das gleiche Ziel zu erreichen versucht auf Grund von Beobachtungen Trevors, der die Wasserstoffionenkonzentration in sauren Salzen berechnet hat aus Messungen der Geschwindigkeit der durch sie bei 100° bewirkten Zuckerinversion. In der betreffenden Arbeit weist Noyes darauf hin, dafs in der Lösung eines sauren Salzes MHA sieben verschiedene Arten von Molekeln existieren, nämlich: MHA, M·, HA·, H·, A″, H_2A und M_2A, dafs jedoch in einigermafsen verdünnten Lösungen, wie sie auch bei meinen Messungen vorlagen, die Mengen des undissoziierten Salzes MHA und die des Salzes M_2A so klein werden, dafs sie vernachlässigt werden können.

Ich habe zur Berechnung der nächstfolgenden Tabelle 9 noch weitere Annahmen gemacht, die, wie andere Überlegungen (s. u.) und die resultierende Konstante zeigen, mit ausreichender Annäherung berechtigt sind.

1. habe ich angenommen, dafs in den verdünntesten von mir gemessenen sauren Salzen die $H_2C_2O_4$-Konzentration so klein oder

[1] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1899), 281.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 495.

die erste Dissoziation auch im Tetraoxalat so weit fortgeschritten ist, dafs wir das $H_2C_2O_4$ ohne merklichen Fehler vernachlässigen und die $H^{\cdot}$-Konzentration der C_2O_4''-Konzentration gleichsetzen dürfen.

2. habe ich angenommen, dafs bei der grofsen Verdünnung der $H^{\cdot}$-Ionen die Flüssigkeitskette, die zwischen der Lösung des sauren Salzes und der $^1/_{10}$ KCl-Elektrode infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$- und der $K^{\cdot}$-Ionen entstehen mufs, einen so kleinen Betrag hat, dafs wir sie vernachlässigen können, zumal sie durch das gleichzeitig anwesende Salz stark geschwächt wird.[1]

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen und die daraus berechneten Zahlenwerte:

Tabelle 9.

Molekulare Gesamtkonzentration	EMK. der $Ag\|Ag_2C_2O_4$-Elektrode gegen die $^1/_{10}$ n. Elektrode	EMK. gegen 1.0 $K_2C_2O_4$	C_2O_4''-Ionenkonzentration	HC_2O_4'-Ionenkonzentration	$\frac{[H^{\cdot}][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']}$
$K_2C_2O_4$ 1.0	0.1430 Volt	0.0000 Volt	1.00	—	—
KHC_2O_4 0.020	0.2230	0.0800	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-4}$
KHC_2O_4 0.002	0.2400	0.0970	$5.15 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0.0075	0.2500	0.1070	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-4}$
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0.00075	0.2545	0.1115	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$
				Mittel	$1.5 \cdot 10^{-4}$

Für etwas höhere Konzentrationen ist die Vernachlässigung der $H_2C_2O_4$-Konzentration nicht mehr zulässig, und wir müssen folgende Überlegungen anstellen:

Nach den oben angegebenen Massenwirkungsformeln bestehen die Gleichungen:

$$(1) \qquad k_2 \cdot HC_2O_4' = H^{\cdot} \cdot C_2O_4''$$

$$(2) \qquad k_1 \cdot H_2C_2O_4 = H^{\cdot} \cdot HC_2O_4'.$$

Ferner da die C_2O_4''-Ionen sowohl nach der Reaktion $2\,HC_2O_4' = H_2C_2O_4 + C_2O_4''$, als durch die direkte Dissoziation

$$HC_2O_4' = H^{\cdot} + C_2O_4''$$

[1] Vgl. Sackur, Ostw. Zeitschr. 38, 129.

entstehen, gilt: (**nicht** beim Tetraoxalat)

(3) $$C_2O_4'' = H\cdot + H_2C_2O_4$$

und

(4) $$m = HC_2O_4' + H_2C_2O_4 + C_2O_4'',$$

wo m die Konzentration des Salzes bedeutet.

Wir haben also vier Gleichungen mit den vier Unbekannten:

$$k_2,\ HC_2O_4',\ H\cdot \text{ und } H_2C_2O_4.$$

Wir formen diese Gleichungen etwas anders um als Noyes, da er $H\cdot$ als bekannt, C_2O_4'' als unbekannt annimmt, und schreiben:

(5) $$k_1 \cdot H_2C_2O_4 = HC_2O_4'(C_2O_4'' - H_2C_2O_4),$$

was aus der Kombination von (2) und (3) folgt. Wenn wir nun den Wert für $H_2C_2O_4$ aus (3) in (5) einsetzen und vereinfachen, so erhalten wir:

(6) $$[HC_2O_4']^2(k_1 + 2C_2O_4'' - m)HC_2O_4' = k_1(m - C_2O_4''),$$

k_1 müssen wir für diese Rechnung als bekannt voraussetzen und uns überzeugen, ob wir durch Einsetzen des von Ostwald geschätzten Wertes zu einem Wert von k_2 kommen, der leidlich konstant und mit dem aus der vorigen Tabelle übereinstimmend ist.

Etwas anders gestaltet sich die Berechnung für das Tetraoxalat. In seinen Lösungen entstehen $H\cdot$-Ionen nicht nur bei der Dissoziation $HC_2O_4' = H\cdot + C_2O_4''$, sondern auch aus der Dissoziation $H_2C_2O_4 = H\cdot + HC_2O_4'$ und zwar aus letzterer in einer Menge, die sich durch die Konzentration der anderen Bestandteile in der Form ausdrücken läfst:

$HC_2O_4' + C_2O_4'' - m$, wo m die molekulare Konzentration $KH_3(C_2O_4)_2$ bedeutet.[1] Wir müssen dann statt Gleichung (3) schreiben:

(7) $$C_2O_4'' = H\cdot - (HC_2O_4' + C_2O_4'' - m) + H_2C_2O_4,$$

woraus folgt:

(8) $$H\cdot = HC_2O_4' + 2C_2O_4'' - m - H_2C_2O_4,$$

Dann wird aus (2)

(9) $$\left\{ \begin{array}{l} k_1 \cdot H_2C_2O_4 = HC_2O_4' \cdot 2C_2O_4'' + (HC_2O_4')^2 - m\,HC_2O_4' \\ \qquad\qquad - H_2C_2O_4 \cdot HC_2O_4. \end{array} \right.$$

[1] Es können sich auch andere Molekelarten, so z. B. Tetraoxalationen bilden. Diese sind vernachlässigt, was, wie das Resultat der Überlegungen zeigt, berechtigt ist; s. Schlufs dieses Teils.

Statt (4) müssen wir offenbar schreiben:

$$2m = HC_2O_4' + H_2C_2O_4 + C_2O_4'' . \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt, wenn wir umformen und vereinfachen:

$$(HC_2O_4')^2 + \frac{HC_2O_4'}{2}[k_1 + 3(C_2O_4'' - m)] = \frac{k_1}{2}(2m - C_2O_4''). \tag{11}$$

Auf diesem Wege ist nun die folgende Tabelle 10 berechnet.

Tabelle 10.

Molekulare Gesamtkonzentration	C_2O_4''-Konzentration	HC_2O_4'-Konzentration	$H_2C_2O_4$-Konzentration	H·-Konzentration	$[H\cdot][C_2O_4'']/[HC_2O_4']$
KHC_2O_4 0.20	0.01	$1.84\cdot10^{-1}$	$6.4\cdot10^{-3}$	$3.6\cdot10^{-3}$	$2.0\cdot10^{-4}$
KHC_2O_4 0.02	$1.94\cdot10^{-3}$	$1.78\cdot10^{-2}$	$2.9\cdot10^{-4}$	$1.65\cdot10^{-3}$	$1.9\cdot10^{-4}$
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0.075	$9.62\cdot10^{-4}$	$1.22\cdot10^{-1}$	$1.69\cdot10^{-2}$	$3.21\cdot10^{-2}$	$2.5\cdot10^{-4}$
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0.0075	$2.36\cdot10^{-4}$	$1.39\cdot10^{-2}$	$8.49\cdot10^{-4}$	$5.14\cdot10^{-3}$	$0.9\cdot10^{-4}$
				Mittel	$1.8\cdot10^{-4}$

Der etwas zu grofse Wert für $KH_3(C_2O_4)_2$ 0.075 molar ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dafs hier die Flüssigkeitskette schon einen merklichen Betrag hat. Die Konstanz und Übereinstimmung mit der vorigen Tabelle ist gut, zumal wenn man in Betracht zieht, dafs der Fehler, der den Berechnungen zugrunde liegenden Potentialmessungen im besten Falle $\pm$ 0.0005 Volt beträgt.

Um k_2 auch bei der Oxalsäure selbst zu bestätigen, lag es nahe, aus den Potentialen verschieden konzentrierter Lösungen unter möglichster Berücksichtigung der Flüssigkeitskette die C_2O_4''-Konzentration zu berechnen, und sich zu überzeugen, ob man durch Einsetzen der mittleren Konstante aus den oben mitgeteilten Messungen zu dem Ostwaldschen Werte für k_1 gelangt. Denn es gelten in der Oxalsäurelösung ebenfalls die Beziehungen:

$$\text{(I)} \qquad k_1 = \frac{[H\cdot][HC_2O_4']}{m - (C_2O_4'' + HC_2O_4')} ,$$

$$\text{(II)} \qquad k_2 = \frac{[H\cdot][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']} ,$$

$$\text{(III)} \qquad [H\cdot] = [HC_2O_4'] + 2[C_2O_4''] ,$$

worin m wieder die molekulare Konzentration der Säure bedeutet und $[H\cdot]$, $[HC_2O_4']$ und k_1 die 3 Unbekannten sind.

Aus (II) und (III) folgt aber

$$[HC_2O_4'] = \frac{2\,[C_2O_4'']^2}{k_2 - [C_2O_4'']}$$

und man sieht sofort, dafs im Nenner die Differenz zweier Zahlen gleicher niedriger Gröfsenordnung stehen, so dafs sehr geringe Beobachtungsfehler auf die Berechnung einen so grofsen Einflufs haben, dafs sie wertlos wird.

Ich habe daher den umgekehrten Weg eingeschlagen und die Bestätigung von k_2 unter Zugrundelegung von $k_1 = 1 \cdot 10^{-1}$ versucht. Für die Säure 0.1667 molar, welche ungefähr der mittleren Konzentration der gemessenen Oxalsäuren entspricht, berechnet sich aus k_1 die H·-Ionenkonzentration = 0.09805. Da wir gegen die $^1/_{10}$ n. Kalomelelektrode gemessen haben, so haben wir hier annähernd den Fall verwirklicht, dafs in der Kette zwei binäre Elektrolyte (wir dürfen als hauptsächliche Dissoziation $H_2C_2O_4 = H\cdot + HC_2O_4'$ setzen) von verschieden schnell wandernden Ionen gleicher Konzentration sich berühren. Für die Flüssigkeitskette, die an der Berührungsstelle zweier solcher Elektrolyte besteht, haben wir nach Nernst die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{l_K' + l_A''}{l_K'' + l_A'},$$

wo l_K' und l_A' die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des einen, l_K'' und l_A'' die der Ionen des anderen Elektrolyten bedeuten. Die Wanderungsgeschwindigkeit des HC_2O_4'-Ions kennen wir nicht, doch dürfen wir annehmen, dafs die Unterschiede bei den Anionen nicht wesentlich gegen die bei den Kationen in Betracht kommen und wir setzen daher die Flüssigkeitskette gleich der zwischen KCl und HCl von entsprechender H·-Ionenkonzentration.[1] Aus Kohlrausch und Holborn entnehme ich die Werte

$$l_K = 55.8, \quad l_H = 296, \quad l_{Cl} = 56.5,$$

woraus sich die Kette berechnet = ca. 0.029 Volt, welche, da die H·-Ionen schneller als die K·-Ionen wandern, in dem Sinne wirkt, dafs die Silberelektrode negativer erscheint als der C_2O_4''-Ionenkonzentration entspricht.

[1] Zwischen der Vergleichslösung $K_2C_2O_4$ und KCl brauchen wir keine Flüssigkeitskette anzunehmen, weil Cl′ und $\frac{1}{2}\,C_2O_4''$ fast ganz gleich schnell wandern.

Tabelle 11.

	Molare Konzentration v. $H_2C_2O_4$	EMK gemessen gegen die $^1/_{10}$ n. Elektrode	EMK gegen 1.0 $K_2C_2O_4$ unter Berücksichtigung der mittl. Flüssigkeitskette	C_2O_4''-Ionenkonzentration	HC_2H_4'-Ionenkonzentration	$\frac{[H^\cdot][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']}$
a	0.75	0.2230 Volt	0.109 Volt	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$2.28 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
b	0.333	0.2340	0.120	$8.55 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-1}$	$0.86 \cdot 10^{-4}$
c	0.1667	0.2410	0.127	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$8.84 \cdot 10^{-2}$	$0.50 \cdot 10^{-4}$
d	0.075	0.2440	0.130	$3.92 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-2}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$
e	0.0075	0.2550	0.112 (Flüssigk.-Kette vernachlässigt)	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$6.78 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$

Mittel aus *a*—*d*: $0.9 \cdot 10^{-4}$

Mittel aus *a*—*d* u. *e*: $1.3 \cdot 10^{-4}$

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate der auf diese Überlegungen begründeten Berechnungen.

Zu ihrer Beurteilung müssen wir uns gegenwärtig halten, dafs eine bessere Konstanz des Zahlenwertes nicht zu erwarten ist. Denn erstens ist die Flüssigkeitskette für die höheren Säurekonzentrationen zu grofs und die niederen zu klein angenommen, zweitens ist die Gröfsenordnung der C_2O_4''-Konzentration verschwindend klein gegen die der $H^\cdot$- und HC_2O_4'-Konzentration. Die beiden letzteren sind ziemlich gleicher Gröfsenordnung, also ist die Gröfsenordnung der Konstanten durch die der C_2O_4''-Konzentration bestimmt. Diese würde bei Nichtberücksichtigung der Flüssigkeitskette um eine volle Zehnerpotenz gröfser berechnet werden.

Es erscheint daher bemerkenswert, dafs die aus der Ostwaldschen Konstanten k_1 berechnete $H^\cdot$-Konzentration gerade eine mittlere Flüssigkeitskette ergibt, die den Mittelwert der Konstanten in die in Tabelle 9 und 10 berechnete Gröfsenordnung bringt.

Es ergibt sich also für die Oxalsäure

$$k_1 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-1}, \quad k_2 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4},$$
$$k_3 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-5}.$$

Noyes berechnet für k_2 nur $1.6 \cdot 10^{-5}$, doch liegt diesem Wert nur die Trevorssche $H^\cdot$-Ionen-Messung für eine Verdünnung ($^1/_{64}$ n.) zugrunde. Aufserdem gilt die Berechnung für die Temperatur von 100°.

Zum Vergleich diene die folgende Tabelle 12, die ich der Arbeit von Noyes (l. c.) entnehme. k_1 ist von Ostwald (l. c.) aus Leitfähigkeitsmessungen, k_2 von Noyes aus den Trevorschen Inversionsversuchen berechnet.

Tabelle 12.

Säure	$k_1 \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^6$
Adipinsäure	37	3.2
Glutarsäure	48	2.5
Bernsteinsäure	67	2.3
Malonsäure	1580	0.75

Aus allem ergibt sich ungefähr folgendes Bild für die Ionenbildung der Oxalsäure und der sauren Oxalate:

Fügt man zu einem neutralen Oxalat freie Oxalsäure, so wird diese fast quantitativ unter Bildung von Bioxalat-Ionen addiert nach der Gleichung:

$$C_2O_4'' + H_2C_2O_4 = 2HC_2O_4'.$$

Fügt man mehr Säure hinzu, als den Oxalationen hiernach äquivalent ist, so entstehen in verdünnten Lösungen aus dem Überschufs fast vollständig H- und weiter Bioxalat-Ionen. Dies entspricht der erheblichen Stärke (k_1) der Oxalsäure.

Eine Bildung von komplexen, z. B. Tetroxalat-Ionen kann in der Lösung nach den vorstehenden Messungen nicht in erheblichem Mafse angenommen werden.

IV. Teil.

Die Eisenoxalatkomplexe.

a) Das Ferrooxalat.

Eine Methode, um durch Löslichkeitsversuche Aufschlüsse über die Konstitution eines komplexen Anions zu erhalten, wurde beim Kaliumferrooxalat durch Studium der Löslichkeit des Ferrooxalats in Kaliumoxalatlösung angewendet.

Für die Bildung des Komplexes aus den Bestandteilen, Einzelion und Neutralteil, mufs die Massenwirkungsgleichung gelten:

$$\text{(A)} \qquad \frac{[(FeC_2O_4)_m\,(C_2O_4)_n]}{[FeC_2O_4]^m\,[C_2O_4'']^n} = k_{Feo}$$

Nennen wir a die Anfangskonzentration des Alkalioxalats, die wir mit Ferrooxalat bis zur Sättigung schütteln, b die Konzentration des freien Neutralteiles FeC_2O_4, während c die Konzentration des gebundenen Ferrooxalats oder die Komplexkonzentration bezeichnen soll, so erhalten wir durch Einsetzen dieser Gröfsen in die Gleichung (A) folgende Beziehung:

$$(B) \qquad k_{Feo} = \frac{\frac{c}{m}}{b^m \left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}.$$

a ist für den Einzelfall gegeben, b ist ein für alle Male gleich, da es der Löslichkeit des Ferrooxalats in Wasser gleichzusetzen ist und Ferrooxalat immer als Bodenkörper vorhanden ist. c ist dargestellt durch die Zunahme der Ferrooxalatlöslichkeit in der Alkalioxalatlösung von der Konzentration a gegen seine Löslichkeit in reinem Wasser.

Da b konstant ist, können wir auch (B) schreiben:

$$(C) \qquad k = k_{Feo}\, b^m = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}.$$

Die Werte für m und n, welche eine Konstanz des Ausdrucks bewirken, sind für die Komplexformel mafsgebend. Dabei ist die jedenfalls nahe zutreffende Annahme gemacht, dafs das Alkalioxalat und das Alkaliferrooxalat gleichen Ionisationsgrad haben.

Ein Hindernis bei Ausführung der Versuche war die grofse Neigung der Kaliumferrooxalatlösung, sich an der Luft zu oxydieren. Es wurde daher auf verschiedene Weise versucht, diese Fehlerquelle auszuschliefsen. So wurde Ferrooxalat in einer Kohlensäureatmosphäre durch Mohrsches Salz gefällt, ebenso unter Kohlensäureschutz filtriert und mit der $K_2C_2O_4$-Lösung bekannten Titers vorgewaschen, mit der es nachher unter möglichstem Ausschlufs einer Luftblase lange (das Gleichgewicht schien sich schwer einzustellen) bei 25° geschüttelt wurde. Es wurde auch bei einer Reihe von Versuchen der Niederschlag in der Schüttelflasche selbst erzeugt. Die Ferri-freie Ferrosulfatlösung, die als Fällungsreagens diente, wurde durch Auflösen reinen Eisendrahtes in H_2SO_4 in einer durch ein Wasserventil verschlossenen Gasentwicklungsflasche hergestellt, aus der sie durch Kohlensäure in die Schüttelflasche übergetrieben wurde. In der geschüttelten Lösung wurde Ferrooxalat durch den Permanganattiter und das dabei entstandene $Fe^{\cdots}$ durch Jod bestimmt. In einigen Versuchen wurde auch fein gepulvertes

Mohrsches Salz, in anderen Kahlbaumsches Ferrooxalat mit $K_2C_2O_4$ geschüttelt, und die Lösung wie oben analysiert.

Es ergab sich, dafs keiner Behandlungsweise unbedingt der Vorzug zu geben sei. Jedesmal mufsten einige Versuche als durch Oxydation entstellt angesehen werden und von der Zusammenstellung ausgeschlossen werden.

Die übrigen finden sich in Tabelle 13 vereinigt, welche zeigt, dafs für $m = 1$ und $n = 1$, d. h. für die Formel des komplexen Anions $Fe(C_2O_4)_2$, sich leidliche Konstanz ergibt.

Da auch Kaliumferrooxalat mit Wasser Ferrooxalat abscheidet, befindet sich dieses Doppelsalz ebenfalls im Zustande des Umwandlungsintervalles.

Die in der untersten Kolumne der Tabelle 13 mitgeteilten Werte entsprechen einer Lösung, die aufser Ferrooxalat auch das Doppelsalz als Bodenkörper enthielt und stellen daher den Schnittpunkt der Sättigungskurve (s. o.) des Ferrooxalats und des Kaliumferrooxalats dar.

Tabelle 13.

a = molekulare Anfangskonzentration des freien $K_2C_2O_4$	b = molekulare Konzentration des freien Neutralteils FeC_2O_4	c = molekulare Konzentration des Komplexes $(FeC_2O_4)_m (C_2O_4)_n$	$k = k_{Feo} b^m = \frac{c}{\left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}$ für $m = 1$, $n = 1$
0.4921	0.000538	0.0884	0.22
0.4965	„	0.1269	0.34
0.5222	„	0.1305	0·33
0.5629	„	0.1702	0.43
0.5824	„	0.1529	0.35
0.5869	„	0.1629	0.38
0.6457	„	0.1529	0.31
0.6781	„	0.2244	0.49
0.7282	„	0.2040	0 39
0.7660	„	0.2449	0.47
0.7870	„	0.1734	0.28
0.7897	„	0.2347	0.42
0.8000	„	0.2192	0.38
0.8085	„	0.2449	0.43
1.0043	„	0.1996	0.25
1.4768	„	0.3756	0.34
		Mittel:	0.37

Nimmt man $m = 1$ und, was kaum zutreffen wird, das freie Ferrooxalat als vollständig undissoziiert an, so berechnet sich

$$k_{Feo} = \frac{k}{b^m} = 6.8 \cdot 10^2$$

als Mindestwert für die Bildungskonstante des Ferrooxalatkomplexes aus Neutralteil und Einzelion.

Das Ferrioxalat.

Das Ferrioxalat wurde nach Angaben von Eder und Valenta[1] dargestellt. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ wurde in Oxalsäure gelöst. Das Eisenhydroxyd wurde nicht filtriert, weil es sich zeigte, daſs es dann die Oxalsäure nicht mehr vollständig zu neutralisieren vermochte. Wenn man es dagegen vor der Berührung mit Luft schützte und nur durch Dekantieren sorgfältig reinigte, so löste es sich quantitativ in Oxalsäure so lange, bis die Analyse der Lösung das stöchiometrische Verhältnis von $Fe_2(C_2O_4)_3$ in guter Übereinstimmung ergab.

Mit dieser Lösung wurden qualitative Überführungsversuche angestellt, bei denen folgendes beobachtet wurde:

1. Die gelbgrüne Ferrioxalatlösung wurde mit Alkalioxalat überschichtet. Bei der Elektrolyse verschob sich die ganze gefärbte Schicht nach der Anode. Offenbar bildete das nach der Kathode wandernde Eisenion mit dem Alkalioxalat das komplexe Ferrioxalion, das nach der Anode wanderte.

2. Die Ferrioxalatlösung wurde mit Kaliumnitratlösung überschichtet. Im Anodenraume zeigte sich deutlich das Auftreten der dem komplexen Ferrioxalion eigenen grünen Farbe; an der Kathode trat Eisen auf. Hiernach ist bereits die weiter unten bestätigte Annahme aufzustellen, daſs die Lösung das Ferrisalz der Ferrioxalsäure enthält.

3. Auch eine Lösung, die einen Überschuſs von Oxalsäure enthielt, zeigte das Fortschreiten der grünen Farbe des komplexen Ions nach der Anode.

Die Entstehung des komplexen Ions läſst sich auch durch den Umstand zeigen, daſs die Leitfähigkeit der Oxalsäure durch Zusatz von Ferrioxalat, die des Ferrioxalats durch Zusatz von Oxalsäure erhöht wird, indem die komplexe Ferrioxalsäure entsteht, die stärker als Oxalsäure dissoziiert ist, daher besser leitet als diese, und dem

[1] *Monatshefte f. Chemie* **1**, 763.

Ferrioxalat wegen der beweglichen H'-Ionen an Leitfähigkeit überlegen ist.

Qualitativ ist dieser Umstand aus den Tabellen 14 und 15 zu ersehen. Die erstere enthält Messungen an Lösungen von gleicher Oxalsäurekonzentration und verschiedenem Ferrioxalatzusatz, die zweite an Lösungen von gleicher Ferrioxalatkonzentration und verschiedenem Oxalsäurezusatz. In beiden stehen in der dritten Kolumne die gemessenen Widerstände in Ohm, aus denen Leitfähigkeiten nicht berechnet werden, weil die Kapazität der verwendeten Tauchelektrode versehentlich nicht festgestellt wurde.

Tabelle 14.

Ferrioxalat molar	Oxalsäure molar	Widerstand in Ohm
0.0000	0.2716	5.3
0.0058	„	5.2
0.0118	„	4.8
0.0235	„	4.7
0.0470	„	4.2
0.0588	„	3.9
0.0941	„	3.3
0.1176	„	2.9
0.1881	„	2.7
0.2352	„	2.5

Tabelle 15.

Ferrioxalat molar	Oxalsäure molar	Widerstand in Ohm
0.1432	0.0057	62.0
„	0.0329	13.0
„	0.0600	7.7
„	0.0872	5.8
„	0.1144	4.6
„	0.1415	4.3
„	0.1489	4.15
„	0.1726	3.9
„	0.2203	3.4

Diese Versuche und andere Messungsreihen, die in der Nähe des Leitfähigkeitsmaximums angestellt wurden, ergaben kein scharfes Maximum, doch zeigte sich, dafs die Lösung, welche der stöchiometrischen Zusammensetzung der Ferrioxalsäure $H_3Fe(C_2O_4)_3$ entsprach, im Gebiete der gröfsten Leitfähigkeit lag. Es sollen daher hier noch einige genauere Messungen mitgeteilt werden, die an Gemischen einer Oxalsäurelösung und einer Ferrioxalatlösung solcher Konzentration angestellt wurden, dafs sie, in gleichen Teilen gemischt, dieser Zusammensetzung entsprachen. Aufserdem enthält Tabelle 16 Messungen an den zum doppelten Volum mit Wasser verdünnten Komponenten, die dann für sich allein die gleiche Konzentration besafsen wie im Gemisch. Die Resultate zeigen

1. dafs Ferrioxalat anscheinend ziemlich stark dissoziiert ist, da die Verdünnung auf die Hälfte auch das Leitvermögen annähernd auf $^1/_2$ bringt (3.3 : 6.4), was auch für die Oxalsäure zutrifft.

2. Die Leitfähigkeit (25°) $7.4 \cdot 10^{-3}$ des Gemisches übertrifft die Summe $6.5 \cdot 10^{-3}$ der Komponenten sehr deutlich.

Tabelle 16.

Spez. Leitfähigkeit bei		15.5°	18.5°	25°
$Fe_2(C_2O_4)_3$	0.0933 molar	$4.587 \cdot 10^{-3}$	$5.171 \cdot 10^{-3}$	$6.398 \cdot 10^{-3}$
$H_2C_2O_4$	0.28 „	$5.063 \cdot 10^{-3}$	$5.362 \cdot 10^{-3}$	$5.927 \cdot 10^{-3}$
$H_3Fe(C_2O_4)_3$	0.0933 „	$6.666 \cdot 10^{-3}$	$6.828 \cdot 10^{-3}$	$7.430 \cdot 10^{-3}$
$Fe_2(C_2O_4)_3$	0.0467 „	$2.548 \cdot 10^{-3}$	$2.780 \cdot 10^{-3}$	$3.298 \cdot 10^{-3}$
$H_2C_2O_4$	0.14 „	$2.882 \cdot 10^{-3}$	$3.007 \cdot 10^{-3}$	$3.247 \cdot 10^{-3}$

Aufser diesen Messungen möchte ich hier noch die Resultate von Gefrierpunktsbestimmungen angeben, die ich an Ferrioxalatlösungen gemacht habe.

Tabelle 17.

c Molare Normalität von $Fe_2(C_2O_4)_3$	Δ Gefrierpunktserniedrigung gegen reines Wasser	$i = \frac{\Delta}{c \cdot 1.85}$
0.0933	0.388°	2.25
0.0777	0.329°	2.29
0.062	0.260°	2.27

Die Dissoziation des Ferrioxalats erfolgt gemäfs der Beständigkeit des Ferrioxalkomplexes sicherlich binär in Fe··· und $Fe(C_2O_4)_3'''$-Ionen. Eine Abspaltung von C_2O_4''-Ionen ist in merklichem Mafse nicht anzunehmen. Danach sollte der i-Wert in maximo 2 betragen. Die Vergröfserung rührt zweifellos von der Hydrolyse her, der alle Ferrisalze unterliegen, und die hier statt je eines Fe···3H· erzeugt.

Dieses Ergebnis betreffs der Konstitution des Ferrioxalats, das mit dem 2. Überführungsversuch im Einklang steht, wird zunächst durch die Farbe seiner Lösung bestätigt, die eine Mischfarbe aus der braunen Farbe der Ferrisalzlösungen und der grünen der Ferrioxalatsalze darstellt.

Das Vorhandensein von Ferri-Ionen läfst sich überdies durch ihre analytischen Reaktionen nachweisen, z. B. durch die Ent-

stehung von Berliner Blau und durch die Rotfärbung von Rhodankalium.

Man hat also die Verbindung $Fe_2(C_2O_4)_3$ als ein Ferri-Ferrioxalat zu betrachten.

Das Verhältnis der Beständigkeit des Ferrooxalat- und des Ferrioxalatkomplexes habe ich versucht durch Messung von Oxydations- und Reduktionsketten zu ermitteln. Ihre Theorie ist schon mehrfach in der Literatur besprochen worden.[1] So sind zuerst Messungen an Ferro-Ferri-Gemischen von Peters ausgeführt und im Sinne der folgenden Ausführungen besprochen worden. In einer galvanischen Kombination, bestehend aus einem solchen Gemische einerseits und der Normalelektrode andererseits, haben wir als stromliefernde Reaktion zu betrachten:

$$Hg \text{ (metallisch)} + Fe''' + Cl' \rightleftarrows Fe''' + HgCl \text{ (fest)},$$

d. h. metallisches Quecksilber gibt mit Ferriionen und Chlorionen Ferroionen und festes Quecksilberchlorür. Die Pfeile deuten an, dafs infolge des Bestrebens der Ferriionen in Ferroionen überzugehen, Kalomel gebildet, infolge der entgegengesetzten Oxydationstendenz der Ferroionen, Kalomel zerstört wird, so lange, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Da wir die Konzentration des Quecksilbers und Quecksilberchlorürs, die als Bodenkörper vorhanden sind, ebenso wie die der Chlorionen in der Normalelektrode konstant setzen müssen, lautet die Massenwirkungsgleichung für das Gleichgewicht der Reaktion einfach

$$\frac{C_{Fe''}}{C_{Fe'''}} = k,$$

oder der Quotient aus der Konzentration der Ferroionen durch die Konzentration der Ferriionen ist bei gleicher Temperatur konstant.

Nach der van't Hoff'schen Ableitung ergibt sich die elektromotorische Kraft, welche die Umwandlung eines Systems von der Einheit der Konzentration in ein anderes von der Einheit der Konzentration liefert, wenn die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $= k$ ist

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln k.$$

Dieser Fall liegt vor, wenn wir die Normalelektrode mit einer

[1] Vgl. Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. II, 883. Peters, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 193. Luther, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 652. Abegg, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **28** (1903), 569.

Ferro-Ferrimischung von der Einheit der Konzentration, oder die beide Ionen in gleicher Menge enthält, kombinieren.

n wird $= 1$, da der Übergang

$$Fe^{\cdots} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

einwertig ist.

Peters zeigt nun, dafs für andere Konzentration von $Fe^{\cdots}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ die elektromotorische Kraft um ein additives Glied sich verändert und der Ausdruck die Form annimmt:

$$\pi = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{Fe_i}{Fe_o} ,$$

wo A gleich dem Werte von π aus der vorigen Gleichung ist und Fe_i die Ferriionen-, Fe_o die Ferroionenkonzentration darstellt.

Daraus ergibt sich

$$\pi = A + 0.058 \log \frac{Fe_i}{Fe_o} ,$$

Peters hat die Potentiale von verschiedenen Ferri-Ferrosalzgemischen gemessen und A und somit k berechnet, indem er das Gesamtkonzentrationsverhältnis für das Ionenverhältnis einsetzt. Dafs sich daraus nicht die wahre Konstante für das Gleichgewicht $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ berechnet, geht schon daraus hervor, dafs ihr Wert verschieden ist und z. B. für die Chloride in normaler Salzsäure $= 10^{7.5}$, für die Sulfate in molekular normaler Schwefelsäure gemessen, nur $10^{6.5}$ beträgt. Das ist zu erklären durch die höhere Komplexbildungstendenz des Sulfations, das mehr Ferriionen bindet als das Chlorid. Der starken Komplexität des Sulfats entspricht auch die Beobachtung, dafs Messungen an Lösungen, die aus Ferro- und Ferrisulfat hergestellt waren, eine gröfsere Konstante berechnen liefsen als Lösungen von gleicher Säurekonzentration, die aus den entsprechenden Ammoniumsulfaten hergestellt worden sind. Das ist leicht aus Tabelle 18 zu ersehen. Die drei ersten Werte rühren von Peters, die drei anderen von mir her.[1]

Die Lösungen von Peters sind zusammengesetzt aus $^1/_{10}$ molar $FeSO_4$ in $^1/_{10}$ molar H_2SO_4 und $^1/_{10}$ molar $Fe(SO_4)_{3/2}$ in $^1/_{10}$ molar H_2SO_4, die meinen aus $^1/_{10}$ molar $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ in $^1/_{10}$ molar H_2SO_4 und $^1/_{10}$ molar $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ in $^1/_{10}$ molar H_2SO_4.

[1] Über die Methode der Messung, näheres unten.

Tabelle 18.[1]

Mischungsverhältnis		π gemessen in Volt gegen 1-n-Elektrode	A aus π berechnet	$\log k = \frac{A}{0.058}$	k
% Ferri	% Ferro				
90	10	−0.429	0.374	6.5	$10^{6,5}$
50	50	−0.380	0.380	6.6	$10^{6,6}$
10	90	−0.331	0.386	6.7	$10^{6,7}$
90	10	−0.414	0.359	6.2	$10^{6,2}$
50	50	−0.358	0.358	6.2	$10^{6,2}$
10	90	−0.302	0.357	6.2	$10^{6,2}$

Um einen grofsen Sulfatüberschus, d. h. eine leidlich definierte Sulfationenkonzentration zu haben, ohne dafs störende Flüssigkeitsketten bei der Berührung der Lösung mit dem KCl der Normalelektrode entstehen, habe ich bei den weiteren Messungen die Gemische statt in Säure in Ammoniumsulfat gebracht. An solchen Lösungen kann man dann deutlich zeigen, dafs Verdünnung der Eisenkonzentration bei gleichbleibender Sulfatkonzentration keinen merklichen Einfluſs auf die elektromotorische Kraft hat, dafs dagegen eine Änderung des Sulfatüberschusses dieselbe sofort erheblich ändert. Meine Messungen zur Demonstration dieser Tatsache enthält Tabelle 19.

Tabelle 19.

	Molarverhältnis		Gesamtkonzentration des Eisens in Mol Fe	Konzentration des überschüssigen Ammoniumsulfats (Mol SO_4)	EMK. gegen die Normalelektrode
	% Ferri	% Ferro			
1.	90	10	0.10	1.0	−0.364
2.	50	50	0.10	1.0	**−0.310**
3.	10	90	0.10	1.0	−0.250
4.	90	10	0.05	1.0	−0.362
5.	50	50	0.05	1.0	**−0.308**
6.	10	90	0.05	1.0	−0.246
7.	90	10	0.05	0.5	−0.378
8.	50	50	0.05	0.5	**−0.319**
9.	10	90	0.05	0.5	−0.259
10.	50	50	0.05	1.5	**−0.301**

[1] Das Minuszeichen bedeutet hier und im folgenden, dafs der Strom im Elemente von der zu messenden Elektrode zur Normalelektrode ging.

Ehe ich nun dazu übergehe, den Einfluſs zu besprechen, den Oxalatzusätze auf die elektromotorischen Kräfte von Ferro-Ferrigemischen ausüben, möchte ich einige Worte über die bei Ausführung der Messungen beobachteten Maſsregeln sagen.

Es sind nämlich bei den Messungen von solchen Gemischen Vorsichtsmaſsregeln notwendig, um den Einfluſs auszuschlieſsen, den die Platinelektrode — Peters vermutet infolge Gasbeladung — auf das Potential der Lösung ausübt. Er selbst versuchte diesem Fehler dadurch zu entgehen, daſs er die Elektroden in der entsprechenden Lösung vorbadete und dann schnell in eine frische Lösung brachte, und daſs er die zu messende Lösung durch Hindurchleiten eines indifferenten Gases durchrührte.

Ich erhielt gute Konstanz der Potentiale bei Anwendung des nebengezeichneten Elektrodengefäſses,[1] dessen Grundgedanke darin besteht, die (blanke) Platinelektrode dauernd mit frisch nachströmender Lösung zu umspülen. Aus einer Mariotteschen Flasche, die gewöhnlich mit 1—2 Litern der Elektrodenflüssigkeit angefüllt war,

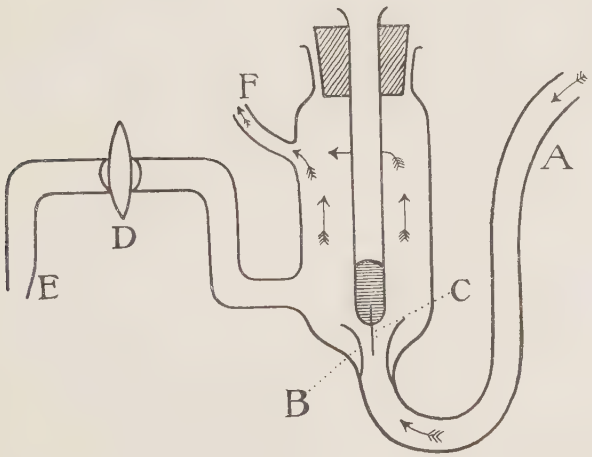

Fig. 3.

strömte diese in das Zuleitungsrohr *A*. Unmittelbar über den Anfang dieses Rohres war an der verbindenden Schlauchleitung ein Schraubhahn angebracht, welcher die Strömungsgeschwindigkeit sehr genau zu regulieren gestattete. Die weitere Stromrichtung ist durch die Pfeile deutlich gekennzeichnet. Die kleine Verengung *B* bewirkt

[1] Eine ähnliche Anordnung vgl. Bonsdorff, Akad. Abhandl., Helsingfors 1904 (l. c.).

an dieser Stelle, wo sich die Platinelektrode *C* befindet, eine besonders grofse Strömungsgeschwindigkeit. Bei *F* verläfst die Lösung das Gefäfs, um durch eine Schlauchleitung in eine Flasche abzutropfen.

Den Kontakt mit der Normalelektrode stellt das Heberrohr mit dem Hahn *D* her, der nach Luthers Vorgang entfettet war und geschlossen gehalten wurde, wodurch ein Hineindiffundieren von KCl aus dem Mittelgefäfs, in welches das Rohr bei *E* und zugleich das Heberrohr der Normalelektrode tauchte, verhindert wurde, ohne dafs ein störender Widerstand bemerkt worden wäre.

Das Füllen des Elektrodengefäfses geschah auf folgende Weise: Vor dem Eintauchen in das Mittelgefäfs wurde die Schlauchableitung hinter *F* zugeklemmt, der Hahn *D* und zugleich die Zuleitung aus der Mariotteschen Flasche geöffnet, bis das Heberrohr ohne Luftblase gefüllt war. Dann wurde *D* geschlossen, *E* in den Kontaktelektrolyten eingetaucht, hinter *F* geöffnet und vor *A* reguliert.

Die erzielte Konstanz der elektromotorischen Kräfte war besonders bei den Sulfatgemischen gut und erhielt sich in manchen Fällen durch mehrere Tage. Aus Tabelle 18 ersieht man, dafs die Genauigkeit meiner Messungen die der Petersschen noch etwas übertrifft. Schwieriger war die Konstanz bei den Oxalatgemischen infolge deren gröfserer Oxydierbarkeit zu erzielen.

Die Lösungen mufsten von vornherein mit besonderer Vorsicht behandelt werden, zumal beim Umfüllen in die Mariottesche Flasche. Überleiten eines Kohlensäurestromes bewährte sich als geeignete Schutzmafsregel.

Um nun den Einfluſs des Oxalatzusatzes zu bestimmen, wurden Lösungen, deren Ferro-, Ferri- und Sulfatkonzentrationen denen der unter Nr. 7—9 in Tabelle 19 verzeichneten entsprachen, mit zwei verschiedenen Oxalatkonzentrationen gemessen. Der Faktor, um den sich das Verhältnis $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ durch das C_2O_4'' ändert, wäre nun zu berechnen gewesen, indem man den durch Einsetzen des Molverhältnisses $\frac{Fe_i}{Fe_o}$ aus den Sulfatgemischen sich ergebenden Wert für k einsetzte und aus den elektromotorischen Kräften der Oxalatgemische dann das Verhältnis Ferri-Ferro in ihnen berechnete. Um aber das Ferri-Ferroverhältnis durch Zahlen auszudrücken, die dem wirklichen Ionenverhältnis möglichst nahe kommen, habe ich es in den Sulfat- und Oxalatgemischen aus derjenigen Konstanten berechnet,

die sich aus Messungen ergibt, die Herr W. Maitland am hiesigen Institut mit Ferro-Ferrinitrat-Gemischen ausgeführt hat, da hier gemäfs der Abegg-Bodländerschen Theorie und den Messungen von Spencer an Thalli-Thallogemischen[1] eine Komplexbildung mit dem Anion nicht anzunehmen ist. Nach den Maitlandschen Messungen müssen wir die Gleichgewichtskonstante $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ setzen:

$$k = 10^{7.8}$$

(Aus Chloridgemischen bei Peters

$$k = 10^{7.5}).$$

Dann ergeben sich die Werte von Tabelle 20.

Tabelle 20.

Molverhältnis (abgewogen als Mohrsches Salz u. Eisenalaun) % Ferri	% Ferro	Konzentration des überschüssigen $(NH_4)_2SO_4$	Konzentration des $K_2C_2O_4$	EMK. gegen die Normalelektrode	Ionenverhältnis $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ berechnet aus $k = 10^{7.8}$
90	10	0.5	—	−0.378	$5.37 \cdot 10^{-2}$
50	50	„	—	−0.319	$5.1 \cdot 10^{-3}$
10	90	„	—	−0.259	$3.9 \cdot 10^{-4}$
90	10	„	0,5	+0.214	$3.31 \cdot 10^{-12}$
50	50	„	„	+0.273	$3.24 \cdot 10^{-13}$
10	90	„	„	+0.318	$5.37 \cdot 10^{-14}$
90	10	„	0.25	+0.185	$1.05 \cdot 10^{-11}$
50	50	„	„	+0.256	$6.31 \cdot 10^{-13}$
10	90	„	„	+0.298	$1.18 \cdot 10^{-13}$

Aus dem Faktor, um den der Oxalatzusatz das Ferro-Ferriverhältnis verschiebt, kann man das Verhältnis der Konstanten für den Zerfall des Ferrooxalations und des Ferrioxalations in ihre Ionenbestandteile finden, und zwar auf Grund folgender Überlegung:

Aus den Ausdrücken

$$\frac{[Fe'''][C_2O_4'']^3}{[Fe(C_2O_4)_3''']} = k_i$$

und

$$\frac{[Fe\cdot][C_2O_4'']^2}{[Fe(C_2O_4)_2'']} = k_o$$

[1] Abegg, Vortrag Naturf.-Vers., Breslau 1904, s. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904).

geht hervor, dafs die $Fe^{\cdots}$-Ionen mit der dritten, die $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen mit der zweiten Potenz der freien C_2O_4'' abnehmen. Um also $\frac{k_i}{k_o}$ aus dem Faktor der Verschiebung des Ionenverhältnisses durch Oxalatzusatz in Sulfatgemischen zu berechnen, müssen wir diesen mit

$$\frac{[C_2O_4'']^3}{[C_2O_4'']^2} = [C_2O_4''],$$

d. h. mit der Konzentration des freien C_2O_4'' in der Lösung multiplizieren.

Tabelle 21 gibt den aus den Verhältnissen $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$, wie sie in Tabelle 20 stehen, berechneten Verschiebungsfaktor und den Wert für $\frac{k_i}{k_o}$, der erhalten wird, wenn wir die Konzentration des freien Oxalats in den Lösungen, in die 0.5 Mol $K_2C_2O_4$ eingewogen sind, $= 0.45$, in denen, worin sich 0.25 Mol $K_2C_2O_4$ befinden, $= 0.20$ setzen, was annähernd stimmen mufs. Man sieht, dafs für $\frac{k_i}{k_o}$ gute Konstanz der Gröfsenordnung besteht.

Alle Lösungen enthalten 0.5 Mol überschüssiges Sulfat, welches neben dem Oxalat als indifferent zu betrachten ist.

Tabelle 21.

Molverhältnis		$K_2C_2O_4$ molar	Verschiebungsfaktor von $\frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ gegen das Sulfatgemisch	$\frac{k_i}{k_0}$
% Ferri	% Ferro			
90	10	0.5	$^1/_{1.7} \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$
50	50	„	$^1/_{1.6} \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-11}$
10	90	„	$^1/_{1.4} \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-11}$
90	10	0.25	$^1/_{5.0} \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$
50	50	„	$^1/_{13.0} \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$
10	90	„	$^1/_{3.3} \cdot 10^{-9}$	$6.1 \cdot 10^{-11}$
			Mittel:	$3.4 \cdot 10^{-11}$

Der Ferrioxalatkomplex ist also $3.4 \cdot 10^{-11}$mal so wenig zum Zerfall in Eisen-Ionen und Oxalat-Ionen geneigt, oder $3 \cdot 10^{10}$mal so beständig wie der Ferrooxalatkomplex.

Versuche, Aufschlüsse über ihren absoluten Wert zu erhalten, sind als fehlgeschlagen zu betrachten. Ich brachte nämlich die oben

besprochene Silberoxalatelektrode in Kaliumferrioxalatlösungen, um die Oxalat-Ionenkonzentration in ihnen festzustellen.

Es ergab sich aber immer nur ein Schwarzwerden des Silberoxalats, verbunden mit völliger Inkonstanz und Unreproduzierbarkeit der Potentiale. Es spielt sich offenbar irgend eine irreversible Reaktion des Elektrolyten mit der Elektrode ab, die unseren Zweck vereitelte.

Da sowohl Silberoxalat als der Ferrikomplex lichtempfindlich sind, wurde die Zusammensetzung in der Dunkelkammer vorgenommen und dunkelgefärbte Elektrodengefäfse verwendet. Aber auch dann verlief die Reaktion ebenso, so dafs brauchbare Messungen nicht auszuführen waren.

Eine andere Methode, sich die Kenntnis der freien Oxalat-Ionenkonzentrationen zu verschaffen, wurde zum Schlufs noch aufgefunden, indem man die Existenz eines Gleichgewichts der Verteilung von Oxalat-Ionen zwischen Calcium-Oxalat und Ferrioxalkomplex nachweisen konnte. Das schwerlösliche CaC_2O_4 läfst sich nämlich aus einer Alkaliferrioxalatlösung teilweise ausfällen, ohne dafs sämtliche Ferrioxalat-Ionen dabei zerstört wurden. Daher liefert das bekannte Löslichkeitsprodukt des CaC_2O_4 die mit Ferrioxalionen im Gleichgewicht befindliche Konzentration der freien Oxalat-Ionen, und somit die gesuchte Komplexkonstante.

Das Studium dieses Gleichgewichts mufs einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Lebenslauf.

Ich, Hans Schäfer, wurde am 25. November 1880 zu Breslau als Sohn des Kaufmanns Berthold Schäfer und seiner Gattin Gertrud, geb. Kauffmann, geboren. Den ersten Unterricht genofs ich im elterlichen Hause von Ostern 1887 bis Ostern 1889. Sodann besuchte ich bis Ostern 1892 die Wanckelsche höhere Knabenschule und von da an das Kgl. König Wilhelms-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliefs, um an der Universität Breslau Chemie zu studieren. Während der Sommersemester 1901 und 1902 war ich in Heidelberg, sonst dauernd in Breslau immatrikuliert.

Das Verbandsexamen bestand ich in Breslau für anorganische und analytische Chemie am 13. März 1902, für organische Chemie am 16. Juli 1903. Am 22. Februar 1905 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baumgartner, Bredig, Curtius, Kuno Fischer, Gebauer, Herz, Hettner, Knoevenagel, Königsberger, Kükenthal, Ladenburg, Leser, Lüdecke, J. Meyer, O. E. Meyer, Milch, Neumann, Precht, Quincke, Schäfer, Scholz, Sombart, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die durch die Untersuchung der Kathodenstrahlen wieder in den Vordergrund getretene atomistische Auffassung der Elektrizität hat einen neuen bedeutenden Gesichtspunkt für die Bewertung der elektrolytischen Dissoziationstheorie geliefert.

2. Die unter dem Namen Katalyse zusammengefafsten Beschleunigungswirkungen stellen wahrscheinlich eine Reihe sehr verschiedenartig aufzufassender Vorgänge dar.

3. Für die Systematik der Affinitätsäufserungen der Stoffe ist das Studium der festen Verbindungen ungenügend.